

**LUMINESCENT POLYMER****Publication number:** JP2004500464 (T)**Publication date:** 2004-01-08**Inventor(s):****Applicant(s):****Classification:****- international:**


H01L51/50; C08G61/12; C08J5/18; C09D165/00; C09K11/06;  
 H01L51/30; H01L51/00; H01L51/50; C08G61/00; C08J5/18;  
 C09D165/00; C09K11/06; H01L51/05; H01L51/00; (IPC1-  
 7): C08G61/12; C08J5/18; C09D165/00; C09K11/06;  
 H05B33/14; C08L65/00


**- European:**


H01L51/00M2B6; C08G61/12D; C09K11/06; H01L51/00M2B2;  
 H01L51/00M2F

**Application number:** JP20010562644T 20010226

**Priority number(s):** GB20000004541 20000225; WO2000GB00911 20000313;  
 WO2001GB00825 20010226; US20000207724P 20000526

**Also published as:**
 WO0162869 (A1)

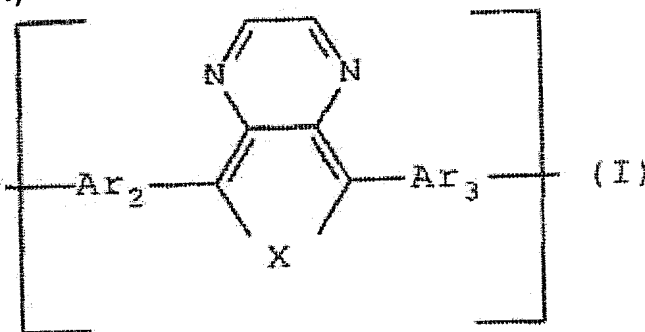
 DE60108726 (T2)

 AU3577801 (A)

Abstract not available for JP 2004500464 (T)

Abstract of corresponding document: **WO 0162869 (A1)**

A soluble luminescent polymer comprising a first repeat unit [Ar1] and a second repeat unit comprising a unit of general formula (I) which is substituted or unsubstituted: wherein X is RC=CR, S, O or NR; Ar1, Ar2 and Ar3 are each independently an aromatic or heteroaromatic group; and each R independently is hydrogen or a substituent group.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-500464

(P2004-500464A)

(43) 公表日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
**C08G 61/12**  
**C08J 5/18**  
**C09D 165/00**  
**C09K 11/06**  
**H05B 33/14**

F I

C08G 61/12  
 C08J 5/18 C E Z  
 C09D 165/00  
 C09K 11/06 6 8 O  
 H05B 33/14 B

テーマコード (参考)

3 K 0 0 7  
 4 F 0 7 1  
 4 J 0 3 2  
 4 J 0 3 8

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 60 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-562644 (P2001-562644)  
 (86) (22) 出願日 平成13年2月26日 (2001.2.26)  
 (85) 翻訳文提出日 平成14年8月26日 (2002.8.26)  
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2001/000825  
 (87) 国際公開番号 W02001/062869  
 (87) 国際公開日 平成13年8月30日 (2001.8.30)  
 (31) 優先権主張番号 0004541.9  
 (32) 優先日 平成12年2月25日 (2000.2.25)  
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)  
 (31) 優先権主張番号 PCT/GB00/00911  
 (32) 優先日 平成12年3月13日 (2000.3.13)  
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)  
 (31) 優先権主張番号 60/207,724  
 (32) 優先日 平成12年5月26日 (2000.5.26)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 500097223  
 ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ  
 ー リミテッド  
 イギリス国、ケンブリッジ シービー 3  
 Oティーエックス マデイングリー ロー  
 ド マデイングリー ライズ グリーンウ  
 イッチ ハウス  
 (74) 代理人 100058479  
 弁理士 鈴江 武彦  
 (74) 代理人 100084618  
 弁理士 村松 貞男  
 (74) 代理人 100092196  
 弁理士 橋本 良郎  
 (74) 代理人 100095441  
 弁理士 白根 俊郎

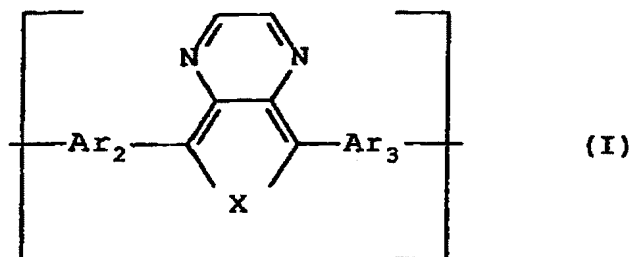
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光ポリマー

(57) 【要約】

第1の繰返し単位  $[Ar_1]$  と、置換されたまたは非置換の一般式 I の単位を含む第2の繰返し単位を含む可溶性の発光ポリマー：

【化1】



(ここで、XはRC=CR、S、OまたはNRであり、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、および $Ar_3$ はそれぞれ独立して芳香族基または複素芳香族基であり、また各Rは独立して水素または置換基である)。

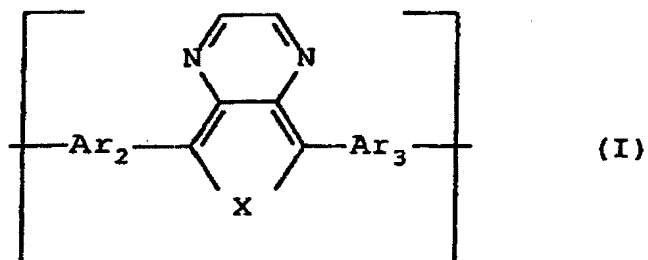
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

第 1 の繰返し単位  $[Ar_1]$  と、置換されたまたは非置換の下記一般式 I で示される単位を含む第 2 の繰返し単位とを含む可溶性の発光ポリマー：

## 【化 1】



10

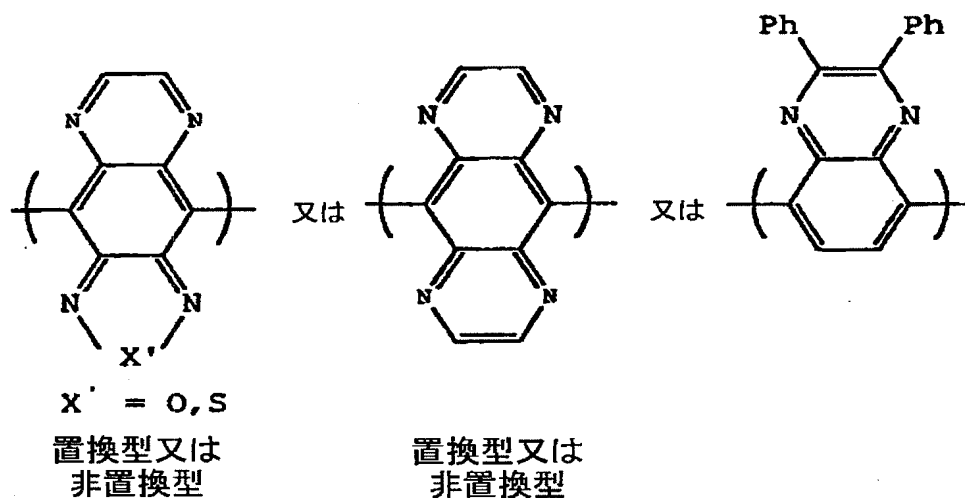
(ここで、X は  $RC=CR$ 、S、O または NR であり；  
 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、および  $Ar_3$  はそれぞれ独立して芳香族基または複素芳香族基であり；  
 また各 R は独立して水素または置換基である)。

## 【請求項 2】

X が  $RC=CR$  であり、かつ  $Ar_2$  および  $Ar_3$  がいずれもフルオレンを含み、前記両フルオレンが直接ベンゾジアジンに結合し、かつ前記ベンゾジアジンが、

20

## 【化 2】



30

のいずれか 1 つであるポリマーを除く請求項 1 記載のポリマー。

40

## 【請求項 3】

前記第 1 の繰返し単位が前記第 2 の繰返し単位と異なる請求項 1 または 2 記載のポリマー。

## 【請求項 4】

550 ~ 800 nm の範囲の波長において発光が可能なように前記構成成分が選択される請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項記載のポリマー。

## 【請求項 5】

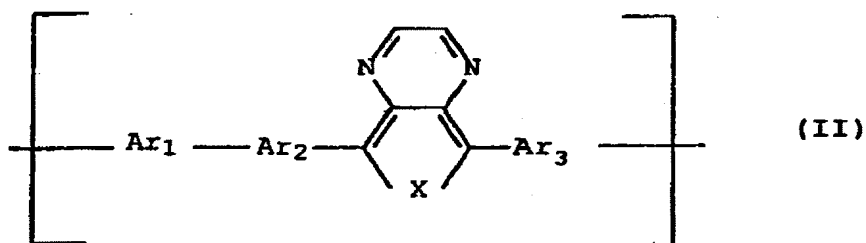
前記ポリマーが構造的にレジオレギュラーである請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項記載のポリマー。

## 【請求項 6】

50

置換されたまたは非置換の下記一般式 I I で示される式を有する基を含む請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項記載のポリマー：

【化 3】



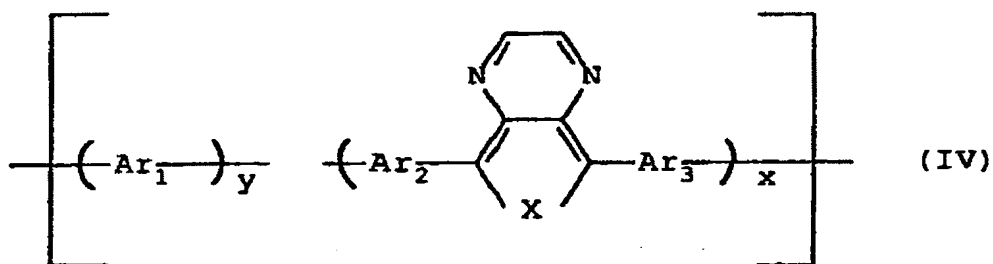
10

(ここで、X、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、および Ar<sub>3</sub> は、請求項 1 に規定されるとおりである)

【請求項 7】

次の式 I V で示される組成を有する請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項記載のポリマー：

【化 4】



20

(ここで、x は 0.1 ~ 99.9 mol % であり、y は 0.1 ~ 99.9 mol % である)

30

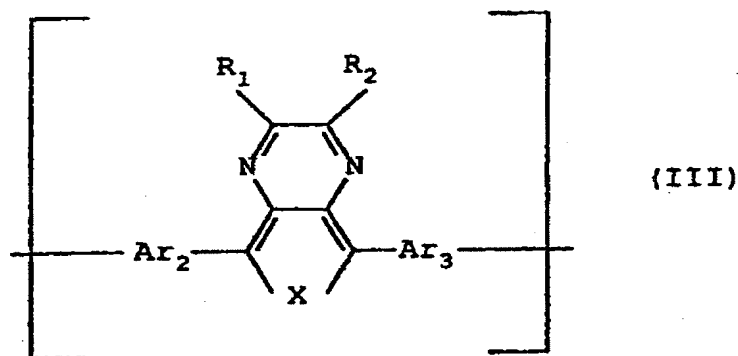
【請求項 8】

前記 x が 5 ~ 10 モル %、かつ前記 y が 90 ~ 95 モル % である請求項 7 記載のポリマー。

【請求項 9】

前記第 2 の繰返し単位が、下記一般式 I I I の単位を含む請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項記載のポリマー：

【化 5】



40

50

(ここで、 $R_1$  および  $R_2$  は同じかまたは異なり、それぞれ水素または置換されたまたは非置換のアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルアリール、アリールアルキル、アルコシアリールまたはアルコキシヘテロアリール基を含む)。

【請求項 10】

$R_1$  および  $R_2$  が同じであり、かつそれぞれが置換されたまたは非置換のフェニル基である請求項 9 記載のポリマー。

【請求項 11】

$R_1$  および  $R_2$  の少なくともいずれか一方が置換されたアリールまたはヘテロアリール基を含む請求項 9 または 10 記載のポリマー。

10

【請求項 12】

X が  $H C = C H$  である請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項記載のポリマー。

【請求項 13】

X が  $R C = C R$  であり、かつ R がアルキル、アルコキシ、非縮合アリール、非縮合ヘテロアリール、アリールオキシまたはヘテロアリールオキシ基を含む請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項記載のポリマー。

【請求項 14】

$A r_1$ 、 $A r_2$ 、および  $A r_3$  がそれぞれ独立して置換されたまたは非置換の、縮合されたまたは非縮合のベンゼン、チオフエン、フラン、フルオレン、トリアリールアミン、ビストリアリールアミンまたはピリジン基を含む請求項 1 ないし 13 のいずれか 1 項記載のポリマー。

20

【請求項 15】

$A r_1$ 、 $A r_2$ 、および  $A r_3$  が、それぞれ独立して 2, 3-、2, 5-または 2, 6-置換ベンゼン；3, 4-置換チオフエン；3, 4-置換フラン；9, 9-二置換フルオレン；非置換ピリジン；ベンゾー，チオーまたはフラノー 2, 3-置換ジアジン；非置換フェノチアジアジン；または非置換トリアリールアミンまたはビストリアリールアミン基である請求項 14 記載のポリマー。

【請求項 16】

$A r_1$ 、 $A r_2$ 、および  $A r_3$  内の 1 またはそれ以上の置換基が、それぞれ独立して水素、アミン、アルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルオキシ、アリールオキシ、アルコシアリールまたはアルコキシヘテロアリール基である請求項 14 または 15 記載のポリマー。

30

【請求項 17】

$A r_2$  および  $A r_3$  が同じである請求項 1 ないし 16 記載のポリマー。

【請求項 18】

$A r_2$  および  $A r_3$  が同じであり、かついずれもフルオレン基でない請求項 17 記載のポリマー。

【請求項 19】

$A r_2$  および  $A r_3$  がそれぞれ非置換チオフエン基である請求項 17 記載のポリマー。

【請求項 20】

$A r_1$  が置換されたまたは非置換のトリアリールアミン基である請求項 1 ないし 19 のいずれか 1 項記載のポリマー。

40

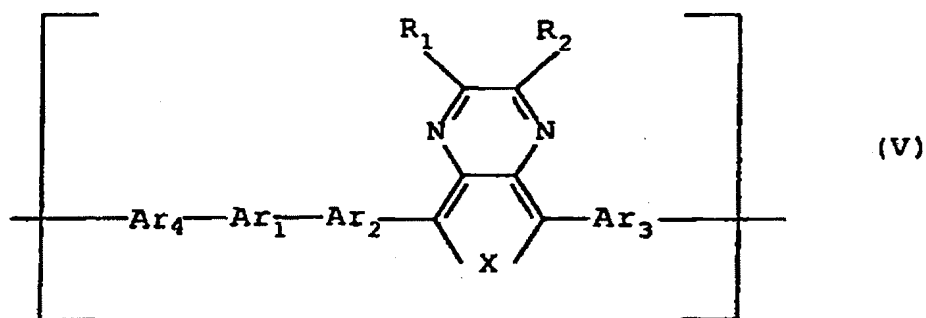
【請求項 21】

芳香族基または複素芳香族基であり、かつ  $A r_1$ 、 $A r_2$ 、および  $A r_3$  と異なる第 3 の繰返し単位  $[A r_4]$  を含む請求項 1 ないし 20 のいずれか 1 項記載のポリマー。

【請求項 22】

下記一般式 V において示される式を有する基を含む請求項 21 記載のポリマー：

## 【化 6】



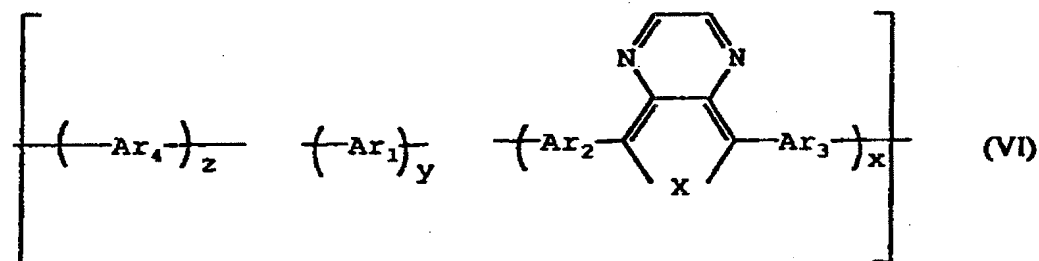
10

(ここで、X、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>、R<sub>1</sub>、およびR<sub>2</sub>は、請求項1ないし21のいずれかにおいて規定されるとおりである)。

## 【請求項 2 3】

次の組成を有する請求項21または22記載のポリマー：

## 【化 7】



20

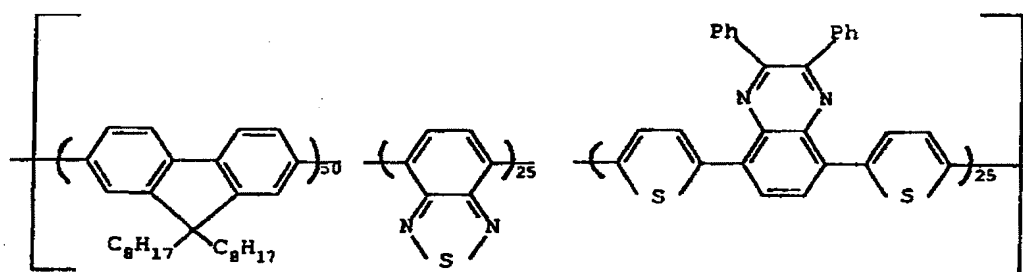
(ここで、X、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>、R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> は請求項1ないし22のいずれか1項において規定されるとおりであり、xは0.1～99.8mol%、yは0.1～99.8mol%、かつzは0.1～99.8mol%である)。

30

## 【請求項 2 4】

下記組成

## 【化 8】



40

を有する請求項23記載のポリマー。

## 【請求項 2 5】

前記ポリマーの重合度がバンドギャップ収束を達成するのに十分である請求項1ないし24のいずれか1項記載のポリマー。

## 【請求項 2 6】

前記重合度が少なくとも3である請求項1ないし25のいずれか1項記載のポリマー。

## 【請求項 2 7】

50

前記ポリマーがホモポリマーでない請求項1ないし26のいずれか1項記載のポリマー。

【請求項28】

前記ポリマーがCIE座標 $X=0.66$ および $Y=0.33$ により規定される光を放射できる、請求項1ないし27のいずれか1項記載のポリマー。

【請求項29】

ポリマーが共役である請求項1ないし28のいずれか1項記載のポリマー。

【請求項30】

請求項1ないし29のいずれか1項記載のポリマーの、光学デバイスの構成部材としての使用方法。

【請求項31】

前記光学デバイスがエレクトロルミネセンスデバイスを含む請求項30記載の使用方法。

【請求項32】

基板と、前記基板上に設置された請求項1ないし29のいずれか1項記載のポリマーとを含む光学デバイスまたはその構成部材。

【請求項33】

前記光学デバイスがエレクトロルミネセンスデバイスを含む、請求項32に記載の光学デバイスまたはその構成部材。

【請求項34】

正電荷キャリアを注入するための第1の電荷注入層と；

負電荷キャリアを注入するための第2の電荷注入層と；

第1および第2の電荷注入層の間に設置され、正電荷キャリアおよび負電荷キャリアを受容し、結合させて光を生じさせるための発光材料を含む発光層とを含み；

前記発光層は、(i) 正電荷キャリアおよび／または負電荷キャリアを前記第1および／または第2の電荷注入層から前記発光材料へと輸送するか、または(ii) 正電荷キャリアと負電荷キャリアとを受容し、結合させて光を生じさせるための、請求項1ないし29のいずれか1項において規定されるポリマーを含む、請求項33記載のエレクトロルミネセンスデバイス。

【請求項35】

次の反応混合物中における重合を含む請求項1ないし29のいずれか1項記載の発光ポリマーの調製方法：

(a) (i) 請求項1、14ないし16または20のいずれか1項に規定される第1の繰返し単位 $[Ar_1]$ ；および／または

(ii) 請求項1または9ないし13のいずれか1項に規定される一般式Iを有する第2の繰返し単位、

およびボロン酸基、ボロン酸エステル基、およびボラン基の中から選択される少なくとも2つの反応性ホウ素誘導体基

を含む第1の芳香族モノマーと；

(b) 他のまたはさらなる第1および／または第2の繰返し単位、および少なくとも2つの反応性ハライド官能基を含む第2の芳香族モノマー

との反応混合物

(ここで前記反応混合物は、触媒量の触媒と、反応性ホウ素誘導体基を $-B(OH)_3^-$ アニオンに転化させるのに十分な量の有機塩基とを含有する)。

【請求項36】

次の反応混合物中における重合を含む請求項1ないし29のいずれか1項記載の発光ポリマーの調製方法：

(a) (i) 請求項1、14ないし16または20のいずれか1項に規定される第1の繰返し単位 $[Ar_1]$ ；および／または

(ii) 請求項1または9ないし13のいずれか1項に規定される一般式Iを有する第2の繰返し単位、

および1つの反応性ハライド官能基と1つの反応性ホウ素誘導体基

10

20

30

40

50

を含む第1の芳香族モノマーと；

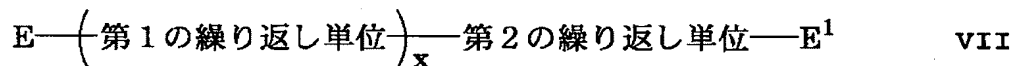
(b) 他の第1または第2の繰返し単位と、1つの反応性ハライド官能基と、1つの反応性ホウ素誘導体基とを含む第2の芳香族モノマーとの反応混合物

(ここで前記各ボラン誘導体基はボロン酸基、ボロン酸エステル基、およびボラン基から選択され、また前記反応混合物は、触媒量の触媒と、反応性ホウ素誘導体基を $-B(OH)_3^-$ アニオンに転化させるのに十分な量の有機塩基とを含有する)。

【請求項37】

請求項1ないし29のいずれか1項において規定されるポリマーの調製のための下記一般式VIIを有する化合物：

【化9】



(ここで、 $x=0$ または1であり、またEおよび $E^1$ は同じかまたは異なり、かつ鎖延長を起こすことができる反応性基である)。

【請求項38】

Eおよび $E^1$ が同じかまたは異なり、かつそれらが反応性ハライド官能基および反応性ホウ素誘導体基よりなる群の中から選択される請求項37に記載の化合物。

【請求項39】

前記反応性ハライド官能基が、F、Cl、Br、およびIよりなる群の中から選択され、かつ前記ボラン誘導体基が、ボロン酸基、ボロン酸エステル基、およびボラン基の中から選択される請求項38に記載の化合物。

【請求項40】

ポリマーの調製のための重合反応における、請求項37ないし39のいずれか1項において規定される化合物の使用方法。

【請求項41】

請求項1ないし29のいずれか1項において規定されるポリマーのフィルム。

【請求項42】

請求項1ないし29のいずれか1項において規定されるポリマーのコーティング。

【請求項43】

請求項1ないし29のいずれか1項において規定されるポリマーを含む混合物を含む組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発光ポリマー、特にエレクトロルミネセンスデバイスを含む光学デバイスのような光学デバイスにおいて使用するための発光ポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】

エレクトロルミネセンスデバイスは、印加された電場に曝されたときに光を放出する構造体である。その最も単純な形態においては、エレクトロルミネセンスデバイスは2つの電極間に1つの発光層を備える。カソード電極は負電荷キャリア(電子)を、そしてアノード電極は正電荷キャリア(正孔)を発光層に注入する。発光層内で電子と正孔が結合してフォトンが発生する時に光の放射が起こる。実質的な態様として、電極のうちの一つは一般に透明であり、フォトンがデバイスから出ることが可能である。発光層は、実質的に材料の発光特性に影響せずにフィルムとして設置することができ、かつそのデバイスの操作温度において安定である発光材料から作られるべきである。

10

20

30

40

50



## 【0003】

発光材料により発生する光の色は、有機発光材料の光学ギャップまたはバンドギャップ、すなわち「最高被占軌道」(HOMO)レベルと「最低空軌道」(LUMO)レベルとの間のエネルギーの差によって決定される。実際は、バンドギャップは価電子帯と伝導帯との間のエネルギー差である。これらのレベルは、光電子放出測定、および酸化および還元のための電気化学ポテンシャルの測定により評価できる。これらのエネルギーのレベルは、多くの要因により影響される。従って、そのような値の使用は、定量的よりもむしろ指示的(indicative)である。

## 【0004】

当該技術において、発光材料として有機材料を使用する有機エレクトロルミネセンスデバイスが知られている。有機材料の中で、アントラセン、ペリレン、およびコレニン(correnine)のような単純な芳香族分子がエレクトロルミネセンスを示すことが知られている。米国特許第4,539,507号には、発光材料として小分子(small molecule)有機材料を使用することが開示されている。

## 【0005】

光学デバイスに使用される場合、ポリマーは小分子よりも有利である。それは、ポリマーデバイスは軟質の基板上に作ることができ、かつポリマーの層は経済的なコーティング法によって設置できるからである。さらに、以下に考察されるように、ポリマーは構造の変更によりバンドギャップを調整できる可能性を有する。

## 【0006】

PCT/WO90/13148には、少なくとも1つの共役ポリマーを含む発光層としてのポリマーフィルムを含む半導体層を備えるエレクトロルミネセンスデバイスが開示されている。この場合、ポリマーフィルムはポリ(パラフェニレンビニレン)(PPV)フィルムを含む。

## 【0007】

エレクトロルミネセンスデバイスにおいて発光層として半導体性の共役コポリマーを使用することは、例えば欧州特許第0544795号により知られている。半導体性の共役コポリマーは、個々のホモポリマーの形態で存在する場合に一般的に異なる半導体バンドギャップを有する、少なくとも2つの化学的に異なるモノマー単位を含む。化学的に異なるモノマー単位のコポリマー中の比率を選択して、コポリマーの半導体バンドギャップを調節し、コポリマーの光学的性質を調節することができる。ある程度は、コポリマーの共役の広がり、コポリマーのバンドギャップに影響すると言える。共役の広がりを増すことは、バンドギャップをバンドギャップコンバージョン(conversion)の点以下に減少させるという効果を有する。従って、適切なポリマー構造を選択することは、バンドギャップを選択する一つの方法である。これは、光を放射するように作られた場合、ポリマーから出力される光の色を調節するという非常に望ましい特性を与える。この特性はエレクトロルミネセンスデバイスの構築において特に有用である。

## 【0008】

欧州特許第0686662号には、緑色光を放射するデバイスが開示されている。アノードは、透明なインジウムスズ酸化物の層である。カソードは、LiAl層である。電極の間は、PPVの発光層である。このデバイスはポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)の正孔輸送層も備え、これは中間のエネルギーレベルを提供し、アノードから注入された正孔がPPV内でHOMOレベルに達するように補助する。

## 【0009】

「共役ポリマーブレンドからの効果的な青色発光デバイス(Efficient blue-light emitting devices from conjugated polymer blends)」(Burgesson et al., Adv. Mater. 1996, 8, No. 12, pages 982-985)には、共役ポリマーブレンドを使用する青色発光デバイスが開示されている。このデバイスの発光層は、PDHPTのPDPPとのブレンドからなる。発光はPDHPTのみからである。

10

20

30

40

50

## 【0010】

光学デバイスにおいて使用する場合に良好な光学デバイス特性を示す低バンドギャップ材料は殆ど知られていない。これらの特性とは、ルミネセンスを示すまで励起されたときの量子効率、材料の溶解性および加工性、およびデバイスにおいて使用される場合の寿命を含む。考慮すべき他の関連する特性は、デバイスの使用中および保管中ポリマーの安定性を含む。

## 【0011】

低バンドギャップ材料に関するさらなる不都合な点は、それらは作るのが難しいことである。電気化学的な酸化カップリングにより作られるポリマーは通常、エミッターとしてエレクトロルミネセンスデバイス内で使用するのに好適ではないことに言及しても良からう。これは、それらのデバイス特性が劣るためである。例えば、そのようなポリマーは多数のいわゆる欠陥を有するであろう。また、それらは実質的に不溶性であり、また容易に加工できない。このようにして作られるポリマーの例は、Chem. Mater. 1996, 8, page 570-578 に開示されている。ここに開示されるポリマーは、全て不溶性の沈殿物として得られる。一般に、この文献において開示されるポリマーは、 $[A-Q-A]_n$ （ここで、Aは芳香族ドナー単位の種類であり、Qはオーキノイドアクセプター単位の種類である）という記号で表される。光学吸収スペクトルから測定された、開示されているポリマーのバンドギャップは、0.5～1.4エレクトロンボルトの範囲にわたる。

## 【0012】

Macromol. Rapid. Commun. 18, 1009-1016 (1997) には、スズキカップリング反応により合成されたルテニウム(II)ピピリジン複合体を含有する一連のキノキサリン系共役ポリマーが開示されている。この文献は特に、金属含有ポリマーの望ましい特性と、その有望な作用に関する。

## 【0013】

Synthetic Metals, 76, (1996), 105-108 には、ポリ(フェニルキノキサリン)が開示されている。電子欠乏性のキノキサリン基はこのポリマーに、多層かつ複合フィルムエレクトロルミネセンスデバイスにおいて使用するための電子輸送材料としての、特別の重要性を提供するものとして開示されている。

## 【0014】

狭バンドギャップポリマーの分野における研究にもかかわらず、化学的に調整可能な赤色光領域の発光を伴うエレクトロルミネセンスポリマーの必要性が未だある。特に、上記で考察したような優れたデバイス特性をさらに有するようなポリマーの必要性がある。本発明の目的において、術語「赤色光領域」は、550nm～800nmの範囲内の波長を意味する。

## 【0015】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、先行技術における欠点を克服することと、そのようなポリマーを提供することである。

## 【0016】

本発明のさらなる目的は、そのポリマーの使用方法を提供することである。

## 【0017】

## 【発明の実施の形態】

従って、本発明の第1の態様において、第1の繰返し単位 $[Ar_1]$ と、置換されたまたは非置換の下記一般式Iで表される単位を含む第2の繰返し単位とを含む可溶性の発光ポリマーが提供される：

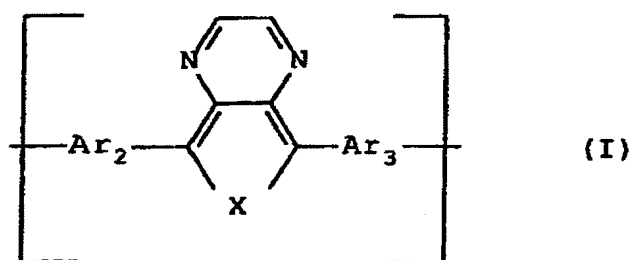
## 【化10】

10

20

30

40



10

(ここで、Xは $RC=CR$ 、S、OまたはNRであり、また $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、および $Ar_3$ はそれぞれ独立して芳香族基または複素芳香族基であり、また各Rは独立して水素または好適な置換基のいずれかである)。

#### 【0018】

好ましくは、第1の繰返し単位は第2の繰返し単位と異なる。

#### 【0019】

本出願人らは予想外に、本発明のポリマーの構造は、このポリマーを光学デバイスにおいて使用する場合に低バンドギャップエミッターとして作用するように選択できることを見出した。さらに、本出願人らは、本発明のポリマーの構造は、このポリマーが良好な赤色光領域の発光(すなわち550nm~800nm)、特に550nm~750nm、またはCIE座標 $X=0.66$ 、 $Y=0.33$ により規定される発光を生じるように選択できることを見出した。本発明のポリマーは良好なデバイス特性を提供する性質を有する。これらの性質は溶解性、加工性、およびデバイスにおける良好な効率および寿命を含む。

20

#### 【0020】

可視スペクトルの赤色末端へ向かうより小さな光学ギャップを有する有機材料は、本発明にとって特に重要である。狭バンドギャップを有する共役ポリマーは、光学デバイスだけでなく、真性有機導体、非線形光学デバイス、太陽電池およびIRエミッター、検出器、およびセンサーにおいても有用であろうことが示唆される。

#### 【0021】

本発明のポリマーは金属錯体を含まない。

30

#### 【0022】

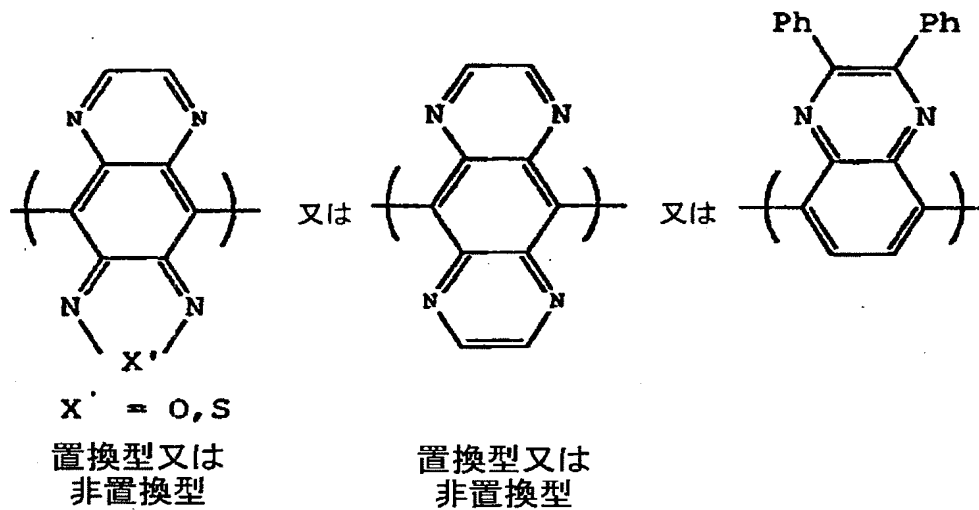
好ましくは、本発明のポリマーは実質的に構造的欠陥を持たない。言い換えれば、それは実質的に構造的にレジオレギュラーである。これは、光学デバイスにおいて使用する場合に同じポリマーの別のサンプルが同じように挙動する限り、あるレベルの確実性を提供するもので、好都合である。通常、これは完全に共役したポリマーとなる。

#### 【0023】

一つの実施形態において、Xが $RC=CR$ であり、かつ $Ar_2$ および $Ar_3$ がいずれもフルオレンを含み、両フルオレンが直接キノキサリンに結合し、かつキノキサリンが、

#### 【化11】

40



10

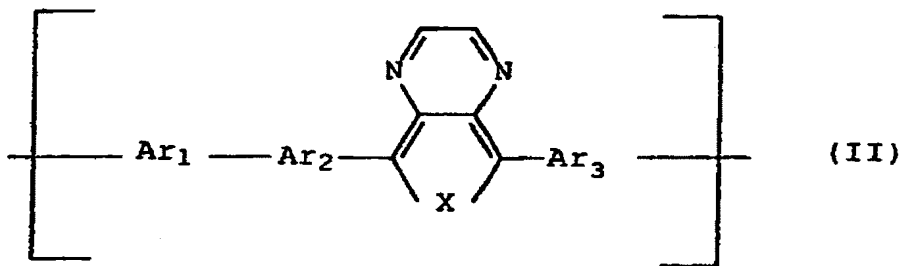
のいずれか1つであるポリマーは除かれる。

【0024】

好ましくは、本発明のポリマーは、置換されたまたは非置換の下記一般式 I I で示される式を有する基を含む：

20

【化12】



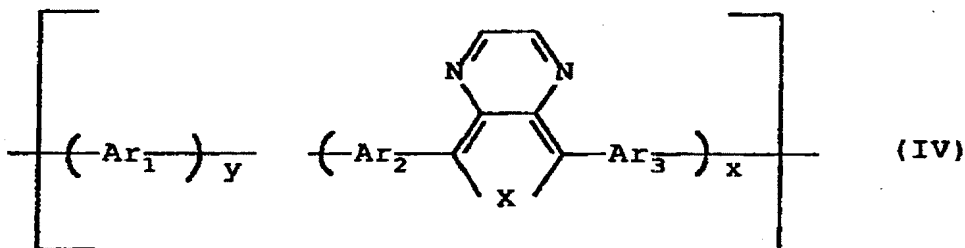
30

(ここで、X、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、およびAr<sub>3</sub>は上記のように規定される)。この配列はポリマーの主鎖に沿った共役を増加させ、完全に共役した主鎖となることができる。

【0025】

また、好ましくは、本発明のポリマーは下記一般式 I V で示される組成を有する：

【化13】



40

(ここで、xは0.1～99.9mol%であり、yは0.1～99.9mol%である)。より好ましくは、xは0.1～50mol%であり、yは50～99.9mol%である。最も好ましくは、xは5～10mol%であり、yは90から95mol%である

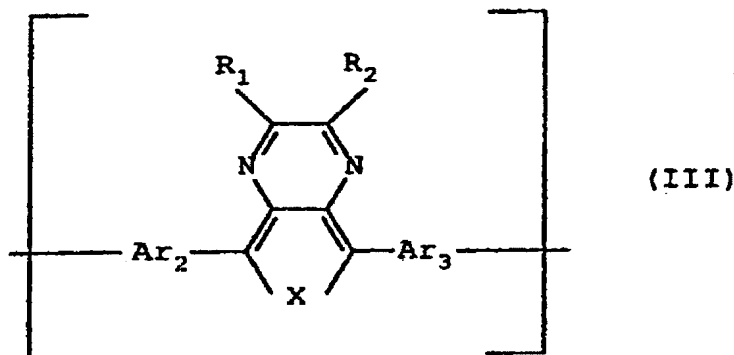
50

。これらの好ましい組成は、良好な赤色光領域の発光を生じる、好都合に低いバンドギャップを有するポリマーとなることを見出された。

【0026】

本発明の他の態様において、好ましくは、本発明のポリマーの第2の繰返し単位は、次の一般式 I I I の単位を含むかまたは式 I I I の単位よりなる：

【化14】



（ここで、 $R_1$  および  $R_2$  は同じかまたは異なり、それぞれ水素または置換されたまたは非置換のアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルアリール、アリールアルキル、アルコキシアリールまたはアルコキシヘテロアリール基を含む）。好ましくは、 $R_1$  および  $R_2$  の少なくとも一方は、置換されたまたは非置換のアリールまたはヘテロアリール基を含むであろう。

【0027】

異なる置換基の選択は、その溶解性および共役の広がりのようなポリマーの特性を選択するのに使用しても良い。従って、これらは、ポリマーの半導体バンドギャップを調整するためにも有用に選択され得る。上記で考察されたように、これは、デバイスのカソード、アノード、およびホスト材料に対するポリマーのHOMO/LUMOマッチングを補助する。これは波長とポリマーの量子効率を調節できる。このために、好ましくは $R_1$  および  $R_2$  は、アルキル、アリール、過フルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール、およびアリールアルキル基よりなる群の中から独立して選択される1またはそれ以上の置換基を含んでも良い。特に、 $R_1$  および  $R_2$  の好ましい置換基は置換されたまたは非置換のフェニル基である。

【0028】

合成の容易性のために、 $R_1$  と  $R_2$  は同じであることが好ましいと考えられる。さらに、 $R_1$  と  $R_2$  は同じであり、かつそれぞれが置換されたまたは非置換のフェニル基であることが好ましいと考えられる。

【0029】

$HC=CH$  または  $RC=CR$ （ここで、 $R$  は置換基である）である  $X$  の選択は、ある程度はポリマーの共役の広がりとバンドギャップを選択するために使用することができ、従って、波長とポリマーの量子効率を調節できる。また、この選択はポリマーの溶解度を向上させるのに使用しても良い。従って、一つの好ましい実施形態においては、 $X$  は  $HC=CH$  である。

【0030】

他の好ましい実施形態においては、 $X$  は  $RC=CR$  であり、 $R$  はアルキル、アルコキシ、非縮合アリール、非縮合ヘテロアリール、アリールオキシまたはヘテロアリールオキシ基を含む。言い換えれば、一つの好ましい実施形態において、いずれの  $R$  も縮合環系の一部ではない。

【0031】

本出願人らは、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、および  $Ar_3$  は好ましくは置換されたまたは非置換の、

10

20

30

40

50

縮合されたまたは非縮合のベンゼン、チオフエン、フラン、フルオレン、トリアリールアミン、ビストリアリールアミンまたはピリジン基を含んでも良いことを見出した。具体的には、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、および $Ar_3$ はそれぞれ独立して、2, 3-、2, 5-または2, 6-置換ベンゼン；3, 4-置換チオフエン；3, 4-置換フラン；9, 9-二置換フルオレン；非置換ピリジン；ベンゾ-，チオ-またはフラノ-2, 3-置換ジアジン；非置換フェノチオジアジン；または非置換トリアリールアミンまたはビストリアリールアミン基を含んでもよい。

#### 【0032】

好ましくは、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、および $Ar_3$ はそれぞれ独立して1またはそれ以上の置換基を有する。好ましい置換基は、水素、アミン、アルキル、アリール、ヘテロアリール、  
10 アルコキシ、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルオキシ、アリールオキシ、アルコシアリールまたはアルコキシヘテロアリール基を含む。

#### 【0033】

$Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、および $Ar_3$ の選択、および $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、および $Ar_3$ における種々の置換基の選択は、溶解度および共役の広がりのようなポリマーの性質を選択するのに用いても良い。

#### 【0034】

また、これらはポリマーの半導体バンドギャップを調節するために有用に選択され得る。上記で考察されたように、これは、デバイスのカソード、アノード、およびホスト材料に対するポリマーのHOMO/LUMOマッチングを補助する。これは波長とポリマーの量子効率を調節できる。  
20

#### 【0035】

好ましい実施形態において、合成の容易性のために、 $Ar_2$ と $Ar_3$ は同じである。さらに好ましい実施形態においては、 $Ar_2$ と $Ar_3$ が同じであり、かつそれぞれが非置換チオフエン基である。これは、特に良好な赤色光領域の発光を生じ、かつデバイスにおける良好な効率と寿命を有するポリマーになることが見出された。

#### 【0036】

他の好ましい実施形態において、 $Ar_1$ は $Ar_2$ および $Ar_3$ と異なり、また $Ar_2$ と $Ar_3$ は任意に同じである。好ましくは、 $Ar_1$ は置換されたまたは非置換のトリアリールアミン基である。さらに、これは特に良好な赤色光領域の発光を生じ、かつデバイスにお  
ける良好な効率と寿命を有するポリマーになることが見出された。  
30

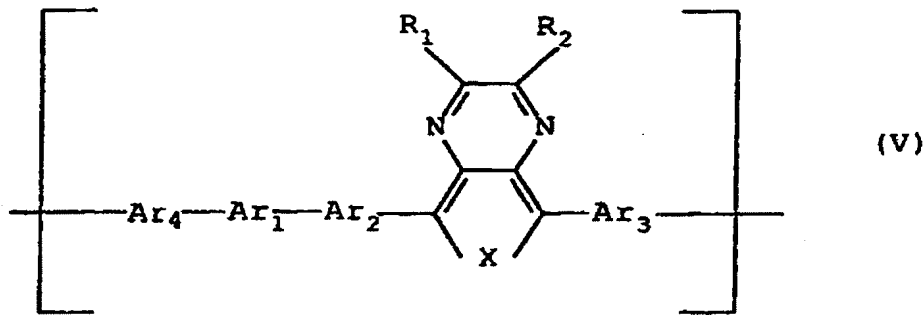
#### 【0037】

一実施形態において、 $Ar_2$ と $Ar_3$ は同じであり、かつそれぞれはフルオレン基ではない。

#### 【0038】

本発明のポリマーはさらに、芳香族基または複素芳香族基である第3の繰返し単位 [ $Ar_4$ ] を含むことができると考えられる。これはポリマー主鎖の長さ方向に沿った共役の広がりを維持するのに使用できる。 $Ar_4$ は $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ のいずれか1つと同じであるか、または異なっても良い。本発明のポリマーが第3の繰返し単位を含む場合、ポリマーは下記一般式Vにおいて示される式を有する基を含むことが好ましい；  
40

#### 【化15】



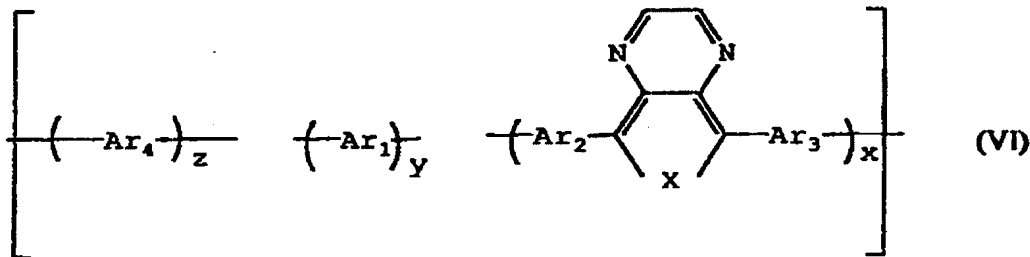
10

(ここで、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 、 $R_1$ 、および $R_2$ は、上述した実施形態のいずれかにおいて規定されたとおりである)。

【0039】

一つのさらに好ましい実施形態において、本発明のポリマーは第3の繰返し単位を含み、ポリマーは次の組成を有する：

【化16】



20

(ここで、 $X$ 、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 、 $R_1$ および $R_2$ は上記実施形態のうちのいずれかにおいて規定されたとおりであり、 $x$ は0.1~99.8mol%、 $y$ は0.1~99.8mol%、かつ $z$ は0.1~99.8mol%である)。さらに好ましくは、 $x$ は約25mol%、 $y$ は約25mol%、かつ $z$ は約50mol%である。これらの好ましい組成は、良好な赤色光領域の発光を生じるポリマーになることが見出された。

30

【0040】

本発明者らは、特に、本発明によるポリマーは、ルミネセンスを示すまで励起されたときに優れた赤色発光を示すことを見出した。この優れた赤色発光は、CIE座標 $X=0.66$ および $Y=0.33$ により規定され得る。そのようなポリマーは、光学デバイス、特にエレクトロルミネセンスデバイスを備える光学デバイスにおけるエミッターとして非常に有用であることが予想される。

【0041】

上述したように、本発明のポリマーの共役の広がり、ポリマーの半導体バンドギャップに影響する。従って、一般的にこのポリマーは少なくとも部分的に共役しているか、または実質的または完全に共役している。

40

【0042】

本発明によるポリマーは、ポリマーの魅力的な物理特性および加工特性を有し、かつその合成においてアリールまたはヘテロアリール基およびそれらの置換基を選択し、ポリマーのバンドギャップを調整する能力を有する材料を提供する。

【0043】

通常、本発明によるポリマーの重合度は少なくとも3である。

【0044】

50

好ましくは、本発明によるポリマーは、平均分子量が少なくとも  $m_n = 10,000$  である。より大きな分子量のポリマーは、向上した加工性や相分離挙動のような向上した特性を有する。

【0045】

本発明によるポリマーは、直鎖状のポリマー、オリゴマー、ホモポリマー、コポリマー、およびターポリマーを含む。好ましくは、ポリマーはコポリマーまたはターポリマーであり、ホモポリマーでない。この点で、構造単位または繰返し単位はモノマー単位と区別される。ホモポリマー（すなわち、1種類のモノマーの重合により調製される）は、1以上の異なる構造単位または繰返し単位を有すると定義され得る。

【0046】

本発明によるポリマーを含むフィルムまたはコーティングも提供される。

【0047】

本発明の第2の態様によれば、本発明のポリマーの、光学デバイスの構成部材としての使用方法が提供される。特に、光学デバイスはエレクトロルミネセンスデバイスを含んでも良い。

【0048】

ポリマーが良好なデバイス特性を有するために、それは可溶性である。例えば基板上にポリマーを堆積させるために、置換基を有用に選択し、ポリマーを特定の溶媒系において可溶性にすることができる。一般に、溶媒は例えばトルエン、キシレン、THF、および有機インクジェットインク調合物の様な通常の有機溶媒を含む。

【0049】

本発明の第3の態様によれば、正電荷キャリアを注入するための第1の電荷注入層と、負電荷キャリアを注入するための第2の電荷注入層と、第1および第2の電荷注入層の間に設置され、正電荷キャリアおよび負電荷キャリアを受容し、結合させて光を生じさせるための発光材料を含む発光層とを含むエレクトロルミネセンスデバイスが提供される。発光層は、(i) 負電荷キャリアを第2の電荷注入層から発光材料へと輸送するか、(ii) 正電荷キャリアを第1の電荷注入層から発光材料へと輸送するか、または最も好ましくは (iii) 正電荷キャリアと負電荷キャリアとを受容し、結合させて光を生じさせるために、本発明の第1の態様によるポリマーを含む。

【0050】

発光層は、本発明による1またはそれ以上のポリマーを含み、さらに別のポリマーを任意に含む材料のブレンドから形成され得ることは理解されるであろう。上述したように、正孔および/または電子の電極から発光材料への輸送効率を向上させるために、本発明による1またはそれ以上のポリマーが含まれても良い。代わりに、少なくとも1つは発光材料自身として含まれることが好ましい。この場合、ブレンドは0.1重量%~100重量%、一般に1~20重量%、または約10重量%の本発明によるポリマーを含み、ブレンドの残りは正孔および/または電子輸送ポリマーを含む。

【0051】

従って本発明は、本発明の第1の態様による1またはそれ以上のポリマーを含む混合物/ブレンドを含む組成物も提供する。

【0052】

代わりに、本発明によるポリマーは、エレクトロルミネセンスデバイスにおいて、第1の電荷注入層または第2の電荷注入層のいずれかと、発光材料を含む個別の層との間に位置する個別の層として提供され得る。また、それは発光材料である個別の層として提供され得る。これらの個別の層は、1またはそれ以上の（さらなる）正孔および/または電子輸送層に任意に接触し得る。

【0053】

当業者は、一般的な知識から、本発明による第1および第2の繰返し単位モノマーの調製方法を知っているであろう。

【0054】



概して、本発明によるポリマーは、多くの重合法のうちの1つにより調製できる。

【0055】

特にホモポリマーの調製のための1つの好適な方法は、Macromolecules, 1998, 31, 1099-1103に開示されている。この重合反応は、二臭化物モノマーのニッケル媒介カップリングを含む。この方法は一般に、「山本重合 (Yamamoto Polymerisation)」として知られている。

【0056】

他の好適な方法は、米国特許第5,777,070号において開示されている。この方法は、ボロン酸 (boronic acid)、C1~C6ボロン酸エステル、C1~C6ボラン、およびそれらの組み合わせより選択される2つの反応性基を有するモノマーを、芳香族ジハライド官能モノマー、または1つの反応性ボロン酸、ボロン酸、ボラン酸 (boranic acid) エステル、またはボーリング (boring) 基と、1つの反応性ハライド官能基とを有するモノマーと、互いに接触させることを含む。この反応は、当業者に「鈴木重合 (Suzuki Polymerisation)」として知られている。

【0057】

好ましい調製方法は、国際特許第WO00/53656号において開示されており、その内容は参照としてここに組み込まれる。これは、ポリマーを調製するための方法を開示しており、(a) ボロン酸基、ボロン酸エステル基、およびボラン基から選択される少なくとも2つの反応性ホウ素誘導体基 (reactive boron derivative group) を有する芳香族モノマーと、少なくとも2つの反応性ハライド官能基を有する芳香族モノマーとの反応混合物；または (b) 1つの反応性ハライド官能基と、ボロン酸基、ボロン酸エステル基、およびボラン基の中から選択される1つの反応性ホウ素誘導体基とを有する芳香族モノマーとの反応混合物中での重合を含む。ここで、この反応混合物は、芳香族モノマーの重合を触媒するのに好適な触媒量の触媒 (例えばパラジウム) と、反応性ホウ素誘導体官能基を  $-BX_3^-$  アニオン基 (ここで、Xは独立してFおよびOHよりなる基より選択される) に転化させるのに十分な量の有機塩基とを含む。

【0058】

この方法により生成される本発明によるポリマーは、特に都合が良い。これは、反応時間が短く、かつ残留する触媒 (例えばパラジウム) のレベルが低いからである。

【0059】

当業者は、上述の方法は本発明による特定のポリマーの調製に最も好適であろうという知識を持っていると考えられている。

【0060】

本発明の第4の態様によれば、次の反応混合物中で重合させることを含む上記に規定されるポリマーの調製方法が提供される：

(a) (i) 上記に規定される第1の繰返し単位；および/または

(ii) 上記に規定される一般式Iを有する第2の繰返し単位、

およびボロン酸基、ボロン酸エステル基、およびボラン基の中から選択される少なくとも2つの反応性ホウ素誘導体基を含む第1の芳香族モノマーと；

(b) 他のまたはさらなる第1および/または第2の繰返し単位、および少なくとも2つの反応性ハライド官能基を含む第2の芳香族モノマーとの反応混合物 (ここでこの反応混合物は、触媒量のパラジウム触媒と、反応性ホウ素誘導体基を  $-B(OH)_3$  アニオンに転化させるのに十分な量の有機塩基とを含有する)。

【0061】

本発明の第4の態様による、次の反応混合物中における重合を含む、上記に規定されるポリマーを調製するためのさらなる方法も提供される：

(a) (i) 上記に規定される第1の繰返し単位；および/または

(ii) 上記に規定される一般式Iを有する第2の繰返し単位、

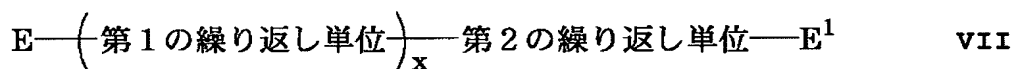
および 1 つの反応性ハライド官能基と 1 つの反応性ホウ素誘導体基を含む第 1 の芳香族モノマーと；

(b) 他のまたはさらなる第 1 および／または第 2 の繰返し単位と、1 つの反応性ハライド官能基と、1 つの反応性ホウ素誘導体基とを含む第 2 の芳香族モノマーとの反応混合物（ここで各ボラン誘導体基はボロン酸基、ボロン酸エステル基、およびボラン基から選択され、またこの反応混合物は、触媒量のパラジウム触媒と、反応性ホウ素誘導体基を  $-B(OH)_3^-$  アニオンに転化させるのに十分な量の有機塩基とを含有する）。

#### 【0062】

本発明の第 5 の態様によれば、ポリマー、特に本発明によるポリマーの調製のための重合反応において使用するための、下記一般式 V I I

#### 【化 17】



で示される化合物が提供される。正孔および／または電子を輸送するため、および／または正孔と電子を受容し結合させて光学デバイス内で光を生じさせるための、本発明の第 1 の態様によるポリマーの調製のための上記化合物の使用方法も提供される。この化合物中の第 1 および第 2 の繰返し単位は、上述された本発明の態様または実施形態のいずれかに関して規定されたとおりであり、 $x$  は 0 または 1 でよく、また  $E$  と  $E^1$  は同じであるかまたは異なり、かつそれらは鎖延長を起こすことができる反応性基である。

#### 【0063】

好ましくは、 $E$  と  $E^1$  は同じであるかまたは異なり、かつ反応性ハライド官能基および反応性ホウ素誘導体基よりなる群の中から選択される。より好ましくは、反応性ハライド官能基は  $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、および  $I$  よりなる群の中から選択され、またボラン誘導体基はボロン酸基、ボロン酸エステル基、およびボラン基よりなる群の中から選択される。

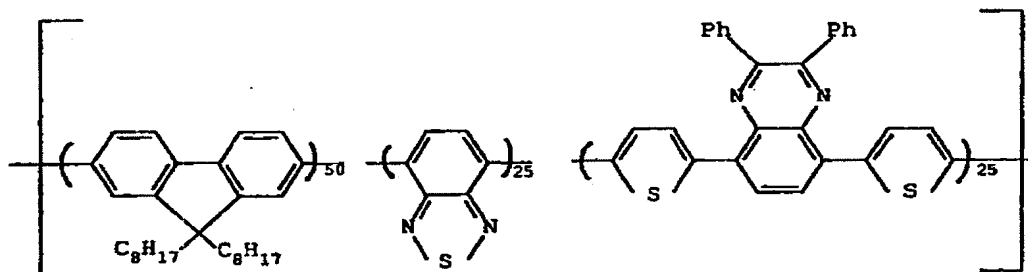
#### 【0064】

本発明は、添付の図を参照してより詳細に説明される。

#### 【0065】

本発明による 1 つの好ましいポリマーは、下記組成

#### 【化 18】



を有するポリマーである。

#### 【0066】

エレクトロルミネセンスデバイスにおいて使用され得る本発明によるポリマーを含むブレンドの一例は、上述した本発明による好ましいポリマーの、ジオクチルフルオレンベンゾチアジアゾールポリマーおよびポリ（2, 7-（9, 9-ジ- $n$ -オクチルフルオレン）-（1, 4-フェニレン-（4-sec-ブチルフェニル）イミノ）-1, 4-フェニレン）（「TFB」）とのブレンドである。

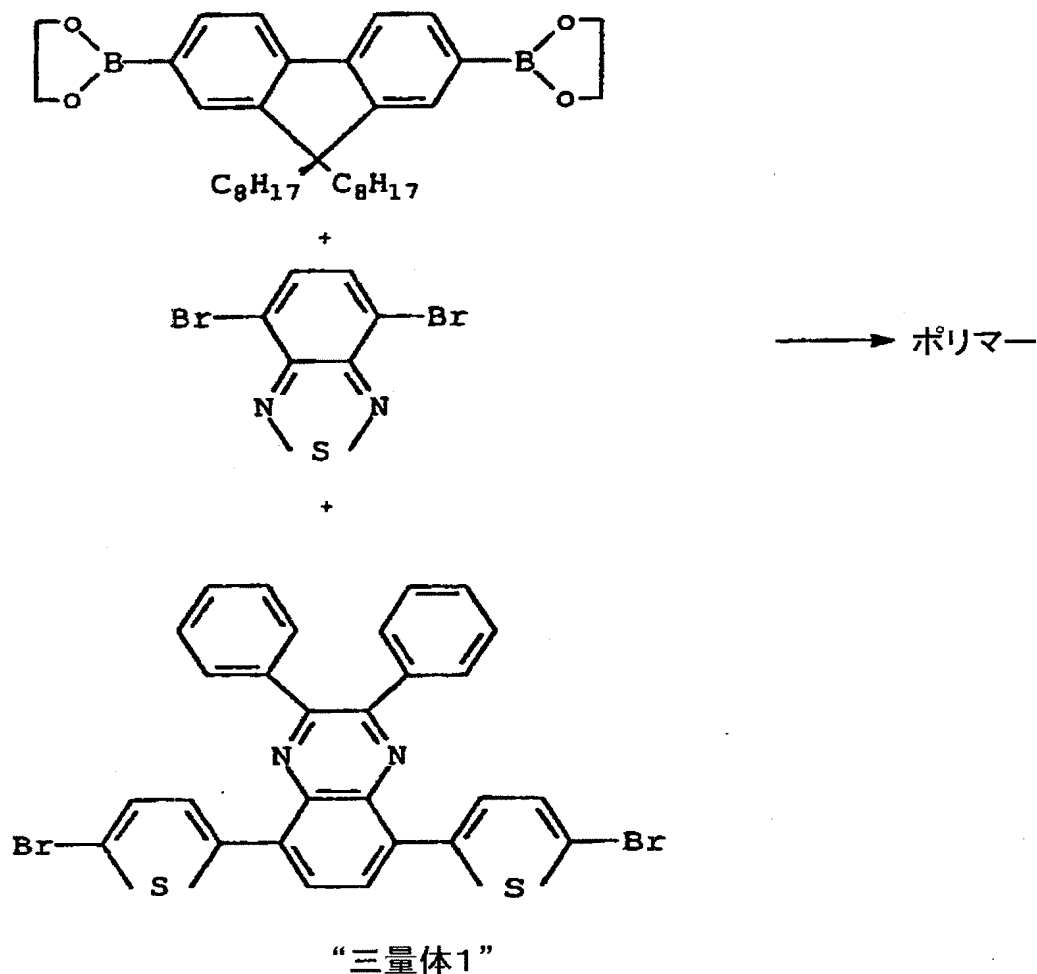
【0067】

【実施例】

実施例 1

ポリマーの調製

【化19】



9, 9-ジオクチルフルオレンジエステル (4.82 g, 9.09 mmol)、ジプロモベンゾチオジアジン (1.323 g, 4.5 mmol)、「三量体1」(2.720 g, 4.5 mmol) およびテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (30 mg) のトルエン中の懸濁液を、窒素で脱気した。1時間後、テトラエチルアンモニウム水酸化物 (30 mL) をこの反応混合物に添加し、懸濁液を約 115℃ (外部温度 (external temp.)) に加熱した。20時間後、反応をプロモベンゼン (15 mL) で停止 (end-cap) させた。115℃で1時間攪拌し続け、フェニルボロン酸 (2.5 g) を添加し、さらに1.5時間攪拌を続けた。この反応混合物を一度室温に冷却し、ポリマーをメタノール (4 L) 中に沈殿させた。ポリマーをろ過し、トルエン (500 mL) に再溶解させた。水 (220 mL) 中のジチオカルバミン酸 (30 g) 溶液をトルエン溶液に添加した。この塩混合物を65℃で18時間加熱し、次に水層を除去した。有機相をアルミナ/シリカカラムに通し、トルエンでポリマーを溶出させた。トルエンを350 mLに濃縮し、ポリマーをメタノール (4 L) 中に沈殿させた。ポリマーをろ過し、完全に乾燥させた。収率は62%であった。

【0068】

## 実施例 3

## エレクトロルミネセンスデバイス

好適なデバイス構造を図 1 に示した。アノード 2 は、ガラスまたはプラスチック基板 1 上に設置された透明なインジウムスズ酸化物（「ITO」）の層である。アノード 2 層の厚さは 1000 ～ 2000 Å の間であり、一般に約 1500 Å である。カソード 5 は約 1500 Å の厚さを有するカルシウム層である。電極の間は、約 1000 Å 以下の厚さを有する発光層 4 である。

## 【0069】

発光層 4 は 0.5 ～ 30 重量 % の間の本発明のポリマーを含み、この発光層の残りは正孔および／または電子輸送材料からなる。好ましくは、このデバイスは約 1000 Å の厚さを有する PEDOT の正孔輸送材料層 3 を含む。層 6 は、好適な厚さの封入剤層である。

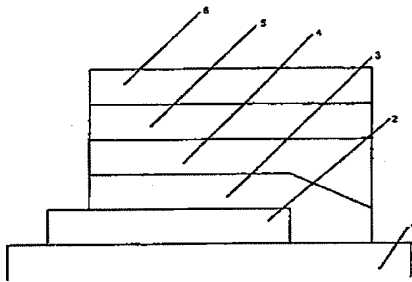
10

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明による光学デバイスの模式図。

【図 1】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
30 August 2001 (30.08.2001)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 01/62869 A1(51) International Patent Classification: C09K 11/06,  
H05B 33/14, H01L 51/20OHU (GB), LUX, Andrea [DE/GB]: Cambridge Display  
Technology Limited, Greenwich House, Madingley Rise,  
Madingley Road, Cambridge CB3 0HU (GB).

(52) International Application Number: PCT/GB01/00825

(74) Agents: DANIELS, Jeffrey, Nicholas et al.: Page White  
& Farrer, 54 Doughty Street, London WC1N 2LS (GB).

(53) International Filing Date: 26 February 2001 (26.02.2001)

(54) Filing Language: English

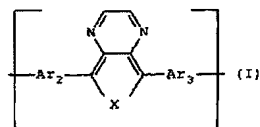
(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GR, GU, HK, HR,  
HU, ID, IL, IN, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(55) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
0004541.9 25 February 2000 (25.02.2000) GB  
PCT/GB00/00911 13 March 2000 (13.03.2000) GB  
69/207,724 26 May 2000 (26.05.2000) US(71) Applicant (for all designated States except US): CAM-  
BRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED  
[GB/GB]: Greenwich House, Madingley Rise, Madingley  
Road, Cambridge CB3 0HU (GB).(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZW); Eurasian  
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM); European  
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,  
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR); OAPI patent (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(72) Inventor: and  
(73) Inventor/Applicant (for US only): TOWNS, Carl,  
Robert [GB/GB]: Cambridge Display Technology Lim-  
ited, Greenwich House, Madingley Rise, Madingley Road,  
Cambridge CB3 0HU (GB); 49 DE LA RUE, Richard [GB/GB]:  
Cambridge Display Technology Limited, Greenwich  
House, Madingley Rise, Madingley Road, Cambridge CB3Published:  
— with international search reportFor two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-  
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-  
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 01/62869 A1

(54) Title: LUMINESCENT POLYMER

(57) Abstract: A soluble luminescent polymer comprising a first  
repeat unit (Ar<sub>1</sub>) and a second repeat unit comprising a unit of gen-  
eral formula (I) which is substituted or unsubstituted; wherein X is  
PC-CR, S, O or NR; Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> and Ar<sub>3</sub> are each independently an  
aromatic or heteroaromatic group; and each R independently is hy-  
drogen or a substituent group.

WO 01/62869

PCT/CB01/00825

**LUMINESCENT POLYMER**

The present invention relates to a luminescent polymer, especially for use in an optical device such as an optical device comprising an electroluminescent device.

Electroluminescent devices are structures which emit light when subject to an applied electric field. In its simplest form, an electroluminescent device comprises a light-emissive layer between two electrodes. The cathode electrode injects negative charge carriers (electrons) and the anode electrode injects positive charge carriers (holes) into the light-emissive layer. Light emission occurs when the electrons and holes combine in the light-emissive layer to generate photons. As a practical aspect, one of the electrodes is typically transparent, to allow the photons to escape the device. The light-emissive layer should be made from a light-emissive material which may be laid down as a film without substantially affecting the luminescent characteristics of the material and which is stable at the operational temperature of the device.

The colour of the light generated by the light-emissive material is determined by the optical gap or bandgap of the organic light-emissive material, that is to say the difference in energy between the "highest occupied molecular orbital" (HOMO) and the "lowest unoccupied molecular orbital" (LUMO) levels. Effectively, the bandgap is the energy difference between the valance and conduction band. These levels can be estimated by photo emission measurements and measurements of the electrochemical potentials for oxidation and reduction. The level of these energies is affected by numerous factors. Accordingly, the use of such values is indicative rather than quantitative.

WO 01/62869

PCT/GB01/00825

- 2 -

Organic electroluminescent devices which use an organic material as the light-emissive material are known in this art. Among organic materials, simple aromatic molecules such as anthracene, perylene and corenine are known to show electroluminescence. US 4,539,507 discloses the use of small molecule organic materials as the light-emissive material.

Polymers are advantageous over small molecules when used in optical devices because polymer devices can be made on flexible substrates and layers of the polymer may be put down by economical coating methods. In addition, as discussed below, polymers have the possibility of tuning the bandgap by structure modification.

PCT/WO90/13148 discloses an electroluminescent device comprising a semiconductor layer comprising a polymer film as the light-emissive layer which comprises at least one conjugated polymer. In this case, the polymer film comprises a poly (para-phenylene vinylene) (PPV) film.

It is known to use a semiconductive conjugated copolymer as the light-emissive layer in an electroluminescent device, for example from EP 0544795. The semiconductive conjugated copolymer comprises at least two chemically different monomer units which, when existing in their individual homopolymer forms, typically have different semiconductor bandgaps. The proportion of the chemically different monomer units in the copolymer can be selected to control the semiconductor bandgap of the copolymer so as to control the optical properties of the copolymer. To some degree, the extent of conjugation of the copolymer can be said to affect the bandgap of the copolymer. Increasing the extent of conjugation has the effect of decreasing the bandgap up to the point of bandgap conversion. Therefore, selection of an appropriate polymer structure is one way of selecting the bandgap. This gives the very desirable feature of

WO 01/62869

PCT/GB01/06825

- 3 -

controlling the colour of the light output from the polymer when made to emit light. This property is useful particularly in the construction of electroluminescent devices.

EP 0686662 discloses a device for emitting green light. The anode is a layer of transparent indium-tin oxide. The cathode is a LiAl layer. Between the electrodes is a light-emissive layer of PPV. The device comprises also a hole transport layer of polyethylene dioxythiophene (PEDOT) which provides an intermediate energy level which aids the holes injected from the anode to reach the HOMO level in the PPV.

"Efficient blue-light emitting devices from conjugated polymer blends", Burgesson et al., Adv.Mater.1996, 8, No. 12, pages 982-985 describes a blue-light emitting device which employs conjugated polymer blends. The emissive layer of the device consists of a blend of PDHPT with PDPP. Light emission is from the PDHPT alone.

Few low bandgap materials are known which show good optical device characteristics when used in an optical device. These characteristics include the quantum efficiency when excited to luminesce, the solubility and processability of the material and the lifetime when used in a device. Other relevant characteristics for consideration include the stability of the polymer during use and storage of the device.

A further disadvantage associated with low bandgap materials is that they are difficult to make. It may be noted that polymers made by electrochemical oxidative coupling usually are not suitable for use as emitters and in an electroluminescent device. This is because they have poor device characteristics. For example, such polymers will have a large number of so-called defects. Also, they are substantially insoluble and are not easily processable. An



WO 01/62869

PCT/GB01/00825

- 4 -

example of polymers made in this way are those disclosed in Chem.Mater.1996, 8, page 570-579. The polymers disclosed therein were all obtained as insoluble deposits. Generally, the polymers disclosed in this document may be symbolised as  $[A-Q-A]_n$ , where A is a kind of aromatic-donor unit and Q is a kind of O-quinoid acceptor unit. The bandgaps of the disclosed polymers determined from optical absorption spectrum range from 0.5 to 1.4 electron volts.

Macromol.Rapid.Commun.18,1009-1016 (1997) discloses a series of quinoxaline-based conjugated polymers which contain a ruthenium(II) bipyridine complex synthesised by the Suzuki coupling reaction. This document is particularly concerned with the desirable properties of metal-containing polymers and their promising applications.

Synthetic Metals, 76, (1996), 105-108 discloses a poly(phenyl quinoxaline). The electron-deficient quinoxaline group is disclosed as rendering this polymer of particular interest as an electron-transporting material for use in multi layer and composite film electroluminescent devices.

Despite work in the field of narrow bandgap polymers, there is still a need for electroluminescent polymers with a chemically tuneable red-light region emission. In particular, there is a need for such polymers which have, additionally, excellent device characteristics as discussed above. For the purposes of the present invention, the phrase red-light region means wavelengths in the range of 550 nm to 800 nm.

It is an aim of the present invention to overcome the deficiencies of the prior art and to provide such a polymer.

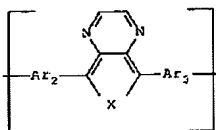
WO 01/62869

PCT/GB01/00825

- 5 -

It is a further aim of the present invention to provide uses of the polymer.

Accordingly, the first aspect of the present invention provides a soluble luminescent polymer comprising a first repeat unit  $[Ar_1]$  and a second repeat unit comprising a unit of general formula I which is substituted or unsubstituted:



(I)

wherein X is  $RC=CR$ ,  $S$ ,  $O$  or  $NR$  and  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  and  $Ar_3$  are each independently an aromatic or heteroaromatic group and each R independently is hydrogen or any suitable substituent group.

Preferably, the first repeat unit is different from the second repeat unit.

The applicants have unexpectedly found that the structure of the present polymer may be selected so that the polymer acts as a low bandgap emitter when used in an optical device. Furthermore, the present applicants have found that the structure of the present polymer may be selected so that the polymer gives good red-light region emission, (i.e. 550 nm to 800 nm) in particular 550 nm to 750 nm or as defined by the CIE coordinates  $X=0.66$  and  $Y=0.33$ . The present polymer has properties which give good device characteristics. These properties include solubility, processability, and good efficiency and lifetime in a device.

WO 01/62869

PCT/GB01/00825

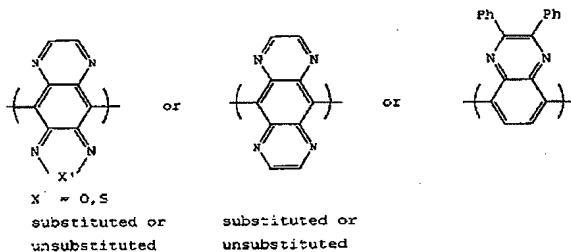
- 6 -

Organic materials having smaller optical gaps, towards the red end of the visible spectrum, are of particular interest to the present inventors. It is suggested that conjugated polymers that possess narrow bandgaps will be useful not only in optical devices but also in intrinsic organic conductors, non-linear optical devices, solar cells and IR emitters, detectors and sensors.

The present polymer does not comprise a metal complex.

Advantageously, a polymer according to the present invention has substantially no structural defects. In other words, it is substantially structurally regio regular. This is advantageous because this provides a level of certainty insofar as different samples of the same polymer will behave the same when used in an optical device. Usually, this will result in a fully conjugated polymer.

In one embodiment, the polymer is excluded where X is RC=CR, and Ar<sub>1</sub> and Ar<sub>2</sub> both comprise fluorene such that both fluorenes are directly bonded to the quinoxaline and the quinoxaline is one of:

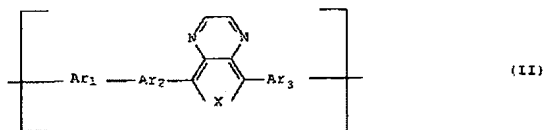


WO 01/62869

PCT/GB01/00825

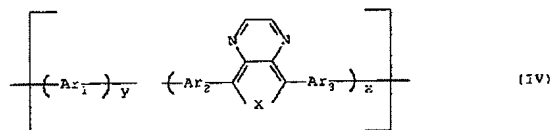
- 7 -

Preferably, the present polymer comprises a group having a formula as shown in general formula II which is substituted or unsubstituted:



wherein X, Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> and Ar<sub>3</sub> are defined as above. This arrangement increases conjugation along the polymer backbone and may result in a fully conjugated backbone.

Also, preferably, the present polymer has the following composition:



where x is 0.1 to 99.9 mol % and y is 0.1 to 99.9 mol %. It is more preferred that x is 0.1 to 50 mol % and y is 50 to 99.9 mol %. Most preferably, x is 5 to 10 mol % and y is 90 to 95 mol %. These preferred compositions have been found to result in polymers with advantageously low bandgaps which give good red-light region emission.

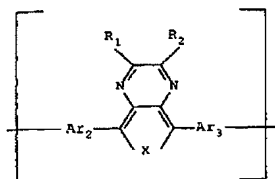
In another aspect of the present invention, preferably, the second

WD 81/62869

PCT/GB01/00825

- 8 -

repeat unit of the present polymer comprises or even consists of the unit of general formula III:



(III)

wherein  $R_1$  and  $R_2$  are the same or different and each comprise an  $H$ , or a substituted or unsubstituted alkyl, aryl, heteroaryl, alkoxy, alkylaryl, arylalkyl, alkoxyaryl or alkoxyheteroaryl group. Preferably, at least one of  $R_1$  and  $R_2$  will comprise a substituted or unsubstituted aryl or heteroaryl group.

Selection of different substituent groups may be used to select properties of the polymer such as its solubility and extent of conjugation. Thus, also, these may usefully be selected to modulate the semiconductor bandgap of the polymer. As discussed above, this helps in HOMO/LUMO matching of the polymer with the device cathode, anode and host material. This can tune the wavelength and quantum efficiency of the polymer. To this end, preferably,  $R_1$  and  $R_2$  may comprise one or more substituents independently selected from the group consisting of alkyl, aryl, perfluoroalkyl, thioalkyl, cyano, alkoxy, heteroaryl, alkylaryl and arylalkyl groups. Specifically, preferred substituents of  $R_1$  and  $R_2$  are substituted or unsubstituted phenyl groups.

Preferably, for ease of synthesis, it is envisaged that  $R_1$  and  $R_2$  are the same. Furthermore, it is envisaged that, preferably,  $R_1$

WO 01/62869

PCT/GB01/00825

- 9 -

and  $R_3$  are the same and are each a substituted or unsubstituted phenyl group.

The selection of X being HC=CH or RC=CR where R is a substituent group may be used, to some extent, to select the extent of conjugation and the bandgap of the polymer and thus to tune the wavelength and quantum efficiency of the polymer. Also, this selection may be used to improve the solubility of the polymer. Accordingly, in one preferred embodiment, X is HC=CH.

In other preferred embodiments, X is RC=CR and R comprises an alkyl, alkoxy, unfused aryl, unfused heteroaryl, aryloxy or heteroaryloxy group. In other words, in one preferred embodiment neither R is part of a fused ring system.

The applicants have found that  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  and  $Ar_3$  may advantageously comprise a substituted or unsubstituted, fused or unfused benzene, thiophene, furane, fluorene, triarylamine, bistriarylamine or pyridene group. Specifically,  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  and  $Ar_3$  may each independently comprise a 2-3-, 2-5- or 2,6-substituted benzene; 3,4-substituted thiophene; 3,4-substituted furan; 9,9-disubstituted fluorene; unsubstituted pyridene; benzo-, thio- or furano-2,3-substituted diazine; unsubstituted phenothiodiazine; or an unsubstituted triarylamine or bistriarylamine group.

Advantageously,  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  or  $Ar_3$  each independently have one or more substituents. Preferred substituents include an H, amine, alkyl, aryl, heteroaryl, alkoxy, alkylaryl, arylalkyl, alkyloxy, aryloxy, alkoxyaryl or alkoxyheteroaryl group.

Selection of  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  and  $Ar_3$  and selection of different substituent groups on  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  or  $Ar_3$  may be used to select properties of the polymer such as its solubility and extent of conjugation.

WO 01/62869

PCT/GB01/00825

- 10 -

Also, these may usefully be selected to modulate the semiconductor bandgap of the polymer. As discussed above, this helps in HOMO/LUMO matching of the polymer with the device cathode, anode and host material. This can tune the wavelength and quantum efficiency of the polymer.

In a preferred embodiment, for ease of synthesis, Ar<sub>2</sub> and Ar<sub>3</sub> are the same. In a further preferred embodiment, Ar<sub>2</sub> and Ar<sub>3</sub> are the same and are each an unsubstituted thiophene group. This has been found to result in a polymer which gives particularly good red-light region emission and which has good efficiency and lifetime in a device.

In another preferred embodiment, Ar<sub>1</sub> is different from Ar<sub>2</sub> and Ar<sub>3</sub> and optionally Ar<sub>2</sub> and Ar<sub>3</sub> are the same. Preferably, Ar<sub>1</sub> is a substituted or unsubstituted triarylanine group. Again, this has been found to result in a polymer which gives particularly good red-light region emission and which has good efficiency and lifetime in a device.

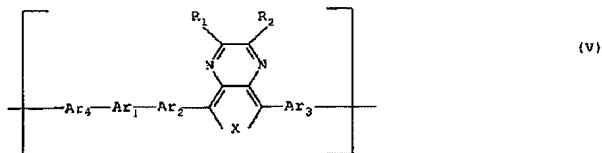
In one embodiment, Ar<sub>2</sub> and Ar<sub>3</sub> are the same and each is not a fluorene group.

It is envisaged that the present polymer may further comprise a third repeat unit (Ar<sub>4</sub>) which is an aromatic or heteroaromatic group. This can be used to maintain the extent of conjugation along the length of the polymer backbone. Ar<sub>4</sub> may be the same or different from any one of Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> and Ar<sub>3</sub>. When the present polymer comprises a third repeat unit, it is preferred that the polymer comprises a group having a formula as shown in general formula V:

WO 01/62869

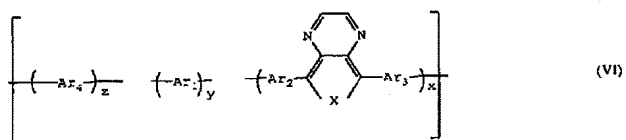
PCT/GB01/00825

- 11 -



wherein Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>, Ar<sub>4</sub>, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are as defined in any of the above embodiments.

In one further preferred embodiment, when the present polymer comprises a third repeat unit, the polymer has the following composition:



wherein X, Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>, Ar<sub>4</sub>, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> as defined in any of the above embodiments and x is 0.1 to 99.8 mol %, y is 0.1 to 99.8 mol % and z is 0.1 to 99.8 mol %. More preferably, x is around 25 mol %, y is around 25 mol % and z is around 50 mol %. These preferred compositions have been found to result in polymers which give good red-light region emission.

The inventors have found that, in particular, polymers in accordance with the present invention shows excellent red light emission when excited to luminesce. This excellent red light



WO 01/62869

PCT/GB01/00825

- 12 -

emission may be defined by the CIE coordinates  $X=0.66$  and  $Y=0.33$ . Such polymers are expected to be extremely useful as an emitter in optical devices, particularly optical devices comprising an electroluminescent device.

As described above, the extent of conjugation of the present polymer affects the semiconductor bandgap of the polymer. Therefore, typically the polymer is at least partially conjugated or even substantially or fully conjugated.

Polymers according to the present invention provide materials with the attractive physical and processing properties of polymers and the ability in their synthesis to select the aryl or heteroaryl groups and their substituents so as to modulate the bandgap of the polymers.

Usually, the degree of polymerisation of polymers in accordance with the present invention is at least three.

Preferably, polymers according to the present invention will have an average molecular weight of at least  $M_n = 10,000$ . Higher molecular weight polymers have improved properties such as improved processability and phase separation behaviour.

Polymers according to the present invention include linear polymers, oligomers, homopolymers, copolymers and terpolymers. Preferably, the polymer is a copolymer or terpolymer and not a homopolymer. In this regard, a structural unit or repeat unit is distinguished from a monomeric unit. A homopolymer (i.e. prepared by polymerisation of a single type of monomer) may be defined to have more than one different structural or repeat unit.

A film or coating comprising a polymer in accordance with the

WO 01/62869

PCT/GB01/00825

- 13 -

present invention also is provided.

According to a second aspect of the present invention, there is provided the use of the present polymer as a component of an optical device. Specifically, the optical device may comprise an electroluminescent device.

In order for the polymer to have good device characteristics it is soluble. Substituents may usefully be selected to confer on the polymer solubility in a particular solvent system, for example for depositing the polymer on a substrate. Typically solvents include common organic solvents, for example toluene, xylene, THF and organic ink-jet ink formulations.

According to a third aspect of the present invention, there is provided an electroluminescent device comprising a first charge injecting layer for injecting positive charge carriers, a second charge injecting layer for injecting negative charge carriers, and a light-emissive layer located between the first and second charge injecting layers comprising a light-emissive material for accepting and combining positive and negative charge carriers to generate light. The light-emissive layer comprises a polymer according to the first aspect of the present invention for (i) transporting negative charge carriers from the second charge injecting layer to the light-emissive material (ii) transporting positive charge carriers from the first charge injecting layer to the light-emissive material or, most preferably, (iii) accepting and combining positive and negative charge carriers to generate light.

It will be appreciated that the light-emissive layer may be formed from a blend of materials including one or more polymers according to the present invention, and optionally further different

WO 01/62869

PCT/GB01/00825

- 14 -

polymers. As mentioned above, the one or more polymers according to the present invention may be included in order to improve the efficiency of hole and/or electron transport from the electrodes to the light-emissive material. Alternatively, it is preferred that at least one is included as the light-emissive material itself. In this case, the blend would comprise from 0.1 % to 100 % by weight, usually from 1 to 20 % or around 10 % of a polymer according to this invention with the remainder of the blend comprising hole and/or electron transport polymers.

Accordingly, the present invention also provides a composition comprising a mixture/blend comprising one or more polymers according the first aspect of this invention.

Alternatively, a polymer according to the present invention may be provided in an electroluminescent device as a discrete layer situated between either the first or second charge injecting layer and a discrete layer comprising the light-emissive material. Also, it may be provided as a discrete layer which is the light-emissive material. These discrete layers optionally may be in contact with one or more (additional) hole and/or electron transporting layers.

The skilled person will know from general knowledge how to prepare first and second repeat unit monomers in accordance with the present invention.

Generally speaking, polymers according to the present invention may be prepared by one of several polymerisation methods.

One suitable method, particularly for the preparation of homopolymers, is disclosed in *Macromolecules*, 1998, 31, 1099-1103. The polymerisation reaction involves nickel-mediated coupling of

WO 01/62869

PCT/GB01/00825

- 15 -

dibromide monomers. This method commonly is known as "Yamamoto Polymerisation".

Another suitable method is disclosed in US Patent No. 5,777,070. The process involves contacting monomers having two reactive groups selected from boronic acid, C1-C6 boronic acid ester, C1-C6 borane and combinations thereof with aromatic dihalide functional monomers or monomers having one reactive boronic acid, boronic acid, boronic acid ester or boring group and one reactive halide functional group with each other. This reaction is known to those skilled in this art as "Suzuki Polymerisation".

A preferred method of preparation is described in international patent publication No. WO 00/53656, the contents of which are incorporated herein by reference. This describes the process for preparing a polymer, which comprises polymerising in a reaction mixture (a) an aromatic monomer having at least two reactive boron derivative groups selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group, and an aromatic monomer having at least two reactive halide functional groups; or (b) an aromatic monomer having one reactive halide functional group and one reactive boron derivative group selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group, wherein the reaction mixture comprises a catalytic amount of a catalyst (e.g. palladium) suitable for catalysing the polymerisation of the aromatic monomers, and an organic base in an amount sufficient to convert the reactive boron derivative functional groups into  $-BX^-$  anionic groups, wherein X is independently selected from the group consisting of F and OH.

Polymers according to the present invention which have been produced by this method are particularly advantageous. This is because reaction times are short and residual catalyst i.e.g.

WO 01/62869

PCT/GB01/00825

- 16 -

palladium) levels are low.

The skilled person is credited with the knowledge of knowing which of the above methods would be most suitable for preparing a particular polymer in accordance with the present invention.

According to a fourth aspect of the present invention there is provided a process for preparing a polymer as defined above which comprises polymerising in a reaction mixture:

- (a) a first aromatic monomer comprising
  - (i) a first repeat unit as defined above; and/or
  - (ii) a second repeat unit having general formula I as defined above,

and at least two reaction boron derivative groups selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group; and

- (b) a second aromatic monomer comprising the other or further of the first and/or second repeat units and at least two reactive halide functional groups.

wherein the reaction mixture contains a catalytic amount of a palladium catalyst, and an organic base in an amount sufficient to convert the reactive boron derivative groups into  $-B(OH)_2$  anions.

A further process according to the fourth aspect of this invention for preparing a polymer as defined above also is provided which comprises polymerising in a reaction mixture:

- (a) a first aromatic monomer comprising
  - (i) a first repeat unit as defined above; and/or
  - (ii) a second repeat unit having general formula I as defined above,

and one reactive halide functional group and one reactive boron derivative group; and

- (b) a second aromatic monomer comprising the other or further of

WO 01/62869

PCT/GB01/00825

- 17 -

the first and/or second repeat units, and one reactive halide functional group and one reactive boron derivative group, wherein each borane derivative group is selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group and the reaction mixture contains a catalytic amount of a palladium catalyst, and an organic base in an amount sufficient to convert the reactive boron derivative groups into  $-B(OH)_2^-$  anions.

According to a fifth aspect of the present invention there is provided a compound:



for use in a polymerisation reaction for the preparation of a polymer, particularly a polymer according to this invention. Also provided is the use of the above compound for the preparation of a polymer according to the first aspect of this invention for transporting holes and/or electrons and/or for accepting and combining holes and electrons to generate light in an optical device. The first and second repeat units in this compound are as defined in relation to any aspect or embodiment of this invention described above,  $x$  may be 0 or 1 and  $E$  and  $E'$  are the same or different and are reactive groups capable of undergoing chain extension.

Preferably,  $E$  and  $E'$  are the same or different and are selected from the group consisting of a reactive halide functional group and a reactive boron derivative group. More preferably, the reactive halide functional group is selected from the group consisting of F, Cl, Br or I and the borane derivative group is selected from the group consisting of a boronic acid group, a boronic ester group or

WO 01/62869

PCT/GB01/08825

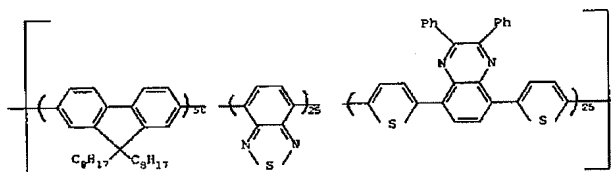
- 18 -

a borane group.

The present invention now will be described in more detail with reference to the accompanying drawings in which:

Figure 1 is a schematic diagram of an optical device according to the present invention.

One preferred polymer in accordance with the present invention is the polymer having composition:



One example of a blend including a polymer according to the present invention that could be used in an electroluminescent device is a blend of the preferred polymer according to this invention referred to above with a dioctylfluorene benzothiadiazole polymer and poly(2,7-(9,9-di-n-octylfluorene)-(1,4-phenylene-((4-secbutylphenyl)imino)-1,4-phenylene) ("TFB").

#### Examples

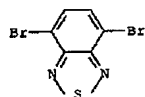
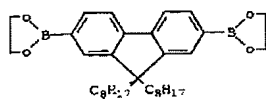
##### Example 1

##### Preparation of the Polymer

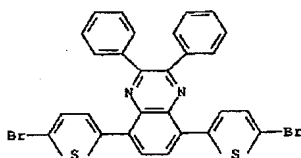
WO 01/62869

PCT/GB01/00825

- 19 -



→ Polymer



"trimer 1"

A suspension of 9,9-dioctylfluorene-diester (4.82 g, 9.09 mmol), dibromo-benzothiadiazine (1.323 g, 4.5 mmol), "trimer 1" (2.720 g, 4.5 mmol) and tetrakis (triphenyl phosphine) palladium (0) (30 mg) in toluene (90 mL) was de-gased with nitrogen. After 1 hour, tetraethyl ammonium hydroxide (30 mL) was added to the reaction mixture and the suspension heated to ~115 °C (external temp.). The reaction was end-capped with bromobenzene (15 mL) after 20 hours. Stirring was maintained at 115 °C for 1 hour then phenyl boronic



WO 01/62849

PCT/GB01/00825

- 20 -

acid (2.5 g) was added and stirring continued for a further 1.5 hours. Once the reaction mixture had cooled to r.t. the polymer was precipitated into methanol (4L). The polymer was filtered off and re-dissolved in toluene (500 mL). A solution of dithiocarbamic acid (30 g) in H<sub>2</sub>O (220 mL) was added to the toluene solution. The salt mixture was heated to 65 °C for 18 hours and then the aqueous layer was removed. The organic phase was passed down an alumina/silica column, eluting the polymer with toluene. The toluene was condensed to 350 mL and then precipitated into methanol (4L). The polymer was filtered off and dried thoroughly. The yield was 62%.

#### Example 3

##### Electroluminescent Device

A suitable device structure is shown in Figure 1. The anode 2 is a layer of transparent indium-tin oxide ("ITO") supported on a glass or plastic substrate 1. The anode 2 layer has a thickness between 1000-2000 Å, usually about 1500 Å. The cathode 5 is a Ca layer having an approximate thickness of 1500 Å. Between the electrodes is a light emissive layer 4 having a thickness up to about 1000 Å.

The emissive layer 4 comprises between 0.5 to 30% by weight of the present polymer with the remainder of the emissive layer consisting of hole and/or electron transport material. Advantageously, the device includes a hole transport material layer 3 of PEDOT having a thickness of about 1000 Å. Layer 6 is an encapsulant layer of a suitable thickness.

WO 01/62869

PCT/GB01/00825

- 21 -

## CLAIMS:

1. A soluble luminescent polymer comprising a first repeat unit {Ar<sub>1</sub>} and a second repeat unit comprising a unit of general formula I, which is substituted or unsubstituted:

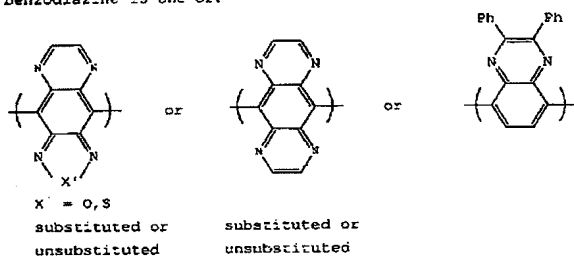


wherein X is RC=CR, S, O or NR;

Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> and Ar<sub>3</sub> are each independently an aromatic or heteroaromatic group; and

each R independently is hydrogen or a substituent group.

2. A polymer according to claim 1, excluding the polymer where X is RC=CR, and Ar<sub>2</sub> and Ar<sub>3</sub> both comprise fluorene such that both fluorenes are directly bonded to the benzodiazine and the benzodiazine is one of:



WO 01/62869

PCT/GB01/00825

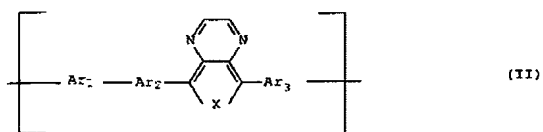
- 22 -

3. A polymer according to claim 1 or claim 2, wherein the first repeat unit is different from the second repeat unit.

4. A polymer according to any one of the preceding claims, wherein the components are selected so that the polymer is capable of emitting light at a wavelength in the range 550-800 nm.

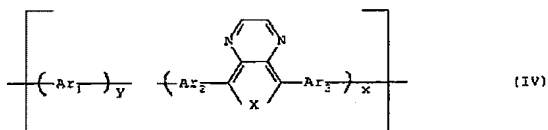
5. A polymer according to any one of the preceding claims, wherein the polymer is structurally regioregular.

6. A polymer according to any one of the preceding claims, which comprises a group having a formula as shown in general formula II which is substituted or unsubstituted:



wherein X, Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> and Ar<sub>3</sub> are as defined in claim 1.

7. A polymer according to any one of the preceding claims, having the following composition:



WO 01/62869

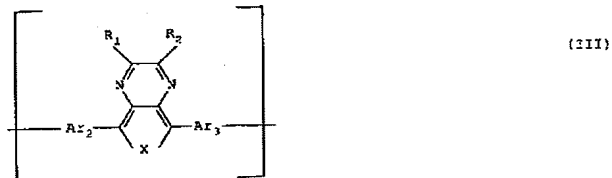
PCT/GB01/00825

- 23 -

where X is 0.1 to 99.9 mol % and Y is 0.1 to 99.9 mol %.

8. A polymer according to claim 7, wherein x is 5 to 10 mol % and y is 90 to 95 mol %.

9. A polymer according to any one of the preceding claims, wherein the second repeat unit comprises a unit of general formula III:



wherein R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are the same or different and each comprise an H or a substituted or unsubstituted alkyl, aryl, heteroaryl, alkoxy, aryloxy, alkylaryl, arylalkyl, alkoxyaryl or alkoxyheteroaryl group.

10. A polymer according to claim 9, wherein R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are the same and are each a substituted or unsubstituted phenyl group.

11. A polymer according to claim 9 or claim 10, wherein at least one of R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> comprises a substituted aryl or heteroaryl group.

12. A polymer according to any one of the preceding claims, wherein X is HC=CH.

13. A polymer according to any one of claims 1 to 11 wherein X is RC=CR and R comprises an alkyl, alkoxy, unfused aryl, unfused heteroaryl, aryloxy or heteroaryloxy group.

WO 01/60869

PCT/GB01/00825

- 24 -

14. A polymer according to any one of the preceding claims, wherein Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> and Ar<sub>3</sub> each independently comprise a substituted or unsubstituted, fused or unfused benzene, thiophene, furan, fluorene, triarylamine, bistriarylamine or pyridine group.

15. A polymer according to claim 14, wherein Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> and Ar<sub>3</sub> are each independently a 2,3-, 2,5- or 2,6- substituted benzene; 3,4-substituted thiophene; 3,4-substituted furan; 9,9-disubstituted fluorene; unsubstituted pyridine; benzo-, thio-, or furano- 2,3-substituted diazine; unsubstituted phenothiadiazine or an unsubstituted triarylamine or bistriarylamine group.

16. A polymer according to claim 14 or claim 15, wherein one or more substituents in Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> or Ar<sub>3</sub> are independently an H, amine, alkyl, aryl, heteroaryl alkoxy, alkylaryl, arylalkyl, alkyloxy, aryloxy, alkoxyaryl or alkoxyheteroaryl group.

17. A polymer according to any one of the preceding claims, wherein Ar<sub>2</sub> and Ar<sub>3</sub> are the same.

18. A polymer according to claim 17 wherein Ar<sub>2</sub> and Ar<sub>3</sub> are the same and neither is a fluorene group.

19. A polymer according to claim 17 or claim 18, wherein Ar<sub>2</sub> and Ar<sub>3</sub> are each an unsubstituted thiophene group.

20. A polymer according to any one of the preceding claims, wherein Ar<sub>1</sub> is a substituted or unsubstituted triarylamine group.

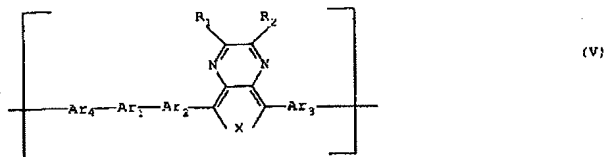
21. A polymer according to any one of the preceding claims which comprises a third repeat unit [Ar<sub>4</sub>] which is an aromatic or heteroaromatic group and is different from Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> and Ar<sub>3</sub>.

WO 01/62869

PCT/GB01/00825

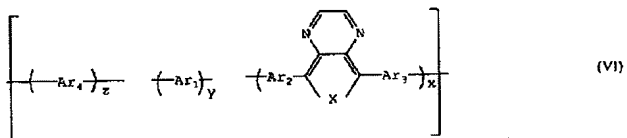
- 25 -

22. A polymer according to claim 21, which comprises a group having a formula as shown in general Formula V:



wherein X, Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>, Ar<sub>4</sub>, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are as defined in any one of the preceding claims.

23. A polymer according to claim 21 or claim 22, having the following composition:



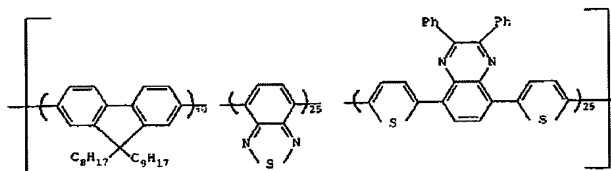
wherein X, Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>, Ar<sub>4</sub>, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are as defined in any one of the preceding claims and x is 0.1 to 99.8 mol %, y is 0.1 to 99.8 mol % and z is 0.1 to 99.8 mol %.

24. A polymer according to claim 23, having the following composition:

WO 01/62269

PCT/G801/00825

- 26 -



25. A polymer according to any one of the preceding claims, the degree of polymerisation of which is sufficient to achieve bandgap convergence.

26. A polymer according to any one of the preceding claims, wherein the degree of polymerisation is at least 3.

27. A polymer according to any one of the preceding claims, wherein the polymer is not a homopolymer.

28. A polymer according to any one of the preceding claims, wherein the polymer is capable of emitting light defined by CIE coordinates  $X = 0.66$  and  $Y = 0.33$ .

29. A polymer according to any one of the preceding claims, wherein the polymer is conjugated.

30. Use of a polymer according to any one of the preceding claims, as a component of an optical device.

31. Use according to claim 30, wherein the optical device comprises an electroluminescent device.

WO 01/62869

PCT/GB01/00825

- 27 -

32. An optical device or a component therefor, which comprises a substrate and a polymer according to any one of claim 1 to 29, supported on the substrate.

33. An optical device or a component therefor, according to claim 32, wherein the optical device comprises an electroluminescent device.

34. An electroluminescent device according to claim 33 comprising:  
a first charge injecting layer for injecting positive charge carriers;  
a second charge injecting layer for injecting negative charge carriers;  
a light-emissive layer located between the first and second charge injecting layers comprising a light-emissive material for accepting and combining positive and negative charge carriers to generate light;  
wherein the light-emissive layer comprises a polymer as defined in any one claims 1 to 29 for (i) transporting positive and/or negative charge carriers from the first and/or second charge injecting layer to the light-emissive material or (ii) accepting and combining positive and negative charge carriers to generate light.

35. A process for preparing a luminescent polymer according to any one of claims 1 to 29, which comprises polymerising in a reaction mixture:

- (a) a first aromatic monomer comprising
    - (i) a first repeat unit  $[Ar_1]$  as defined in claim 1, 14 to 16 or 20; and/or
    - (ii) a second repeat unit having general formula I as defined in claim 1 or 9 to 13,
- and at least two reactive boron derivative groups selected from a



WO 01/62869

PCT/GB01/00825

- 28 -

boronic acid group, a boronic ester group and a borane group; and

(b) a second aromatic monomer comprising the other or further of the first or second repeat units and at least two reactive halide functional groups,

wherein the reaction mixture contains a catalytic amount of a catalyst, and an organic base in an amount sufficient to convert the reactive boron derivative groups into  $-B(OH)_2^-$  anions.

36. A process for preparing a luminescent polymer according to any one of claims 1 to 29, which comprises polymerising in a reaction mixture:

(a) a first aromatic monomer comprising

(i) a first repeat unit ( $A_{R1}$ ) as defined in claim 1, 14 to 16 or 20; and/or

(ii) a second repeat unit having general formula I as defined in claim 1 or 9 to 13,

and one reactive halide functional group and one reactive boron derivative group; and

(b) a second aromatic monomer comprising the other of the first or second repeat units and one reactive halide functional group and one reactive boron derivative group,

wherein each borane derivative group is selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group and the reaction mixture comprises a catalytic amount of a catalyst, and an organic base in an amount sufficient to convert the reactive boron derivative groups into  $-B(OH)_2^-$  anions.

37. A compound for the preparation of a polymer as defined in any one of claims 1 to 29 having general formula VII:



WO 01/62869

PCT/GB01/00825

- 29 -

where  $x = 0$  or  $1$  and  $E$  and  $E'$  are the same or different and are reactive groups capable of undergoing chain extension.

38. A compound according to claim 37 where  $E$  and  $E'$  are the same or different and are selected from the group consisting of a reactive halide functional group and a reactive boron derivative group.

39. A compound according to claim 38 where the reactive halide functional group is selected from the group consisting of F, Cl, Br and I and the borane derivative group is selected from the group consisting of a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group.

40. Use of a compound as defined in any one of claims 37 to 39 in a polymerisation reaction for the preparation of a polymer.

41. A film of a polymer as defined in any one of claims 1 to 29.

42. A coating of a polymer as defined in any one of claims 1 to 29.

43. A composition comprising a mixture comprising a polymer as defined in any one of claims 1 to 29.

PCT/GB01/00825

Figure 1

【手続補正書】

【提出日】平成14年4月8日(2002.4.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

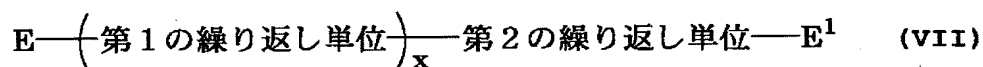
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

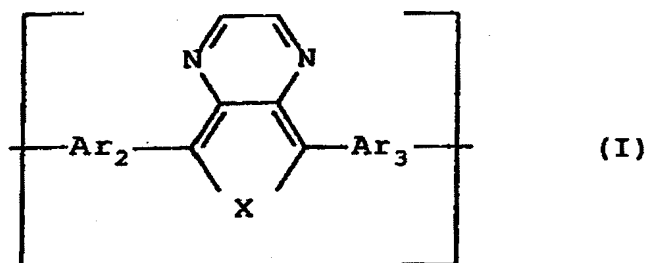
ポリマーの調製のための下記一般式VIIを有する化合物：

【化1】



(ここで、 $x = 0$  または  $1$  であり、また  $E$  および  $E^1$  は同じかまたは異なり、かつ鎖延長を起こすことができる反応性基であり、第1の繰返し単位は式[Ar<sub>1</sub>]を有し、また第2の繰返し単位は置換されたまたは非置換の下記一般式Iで示される単位を含む：

【化2】

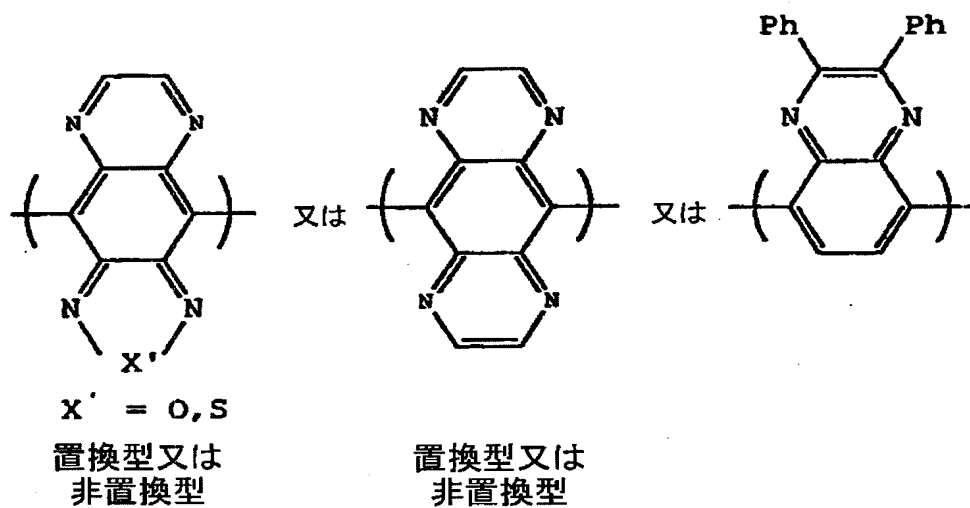


(ここで、 $X$  は  $RC=CR$ 、 $S$ 、 $O$  または  $NR$  であり；  
 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、および  $Ar_3$  はそれぞれ独立して芳香族基または複素芳香族基であり；  
 また各  $R$  は独立して水素または置換基である)。

【請求項2】

$X$  が  $RC=CR$  であり、かつ  $Ar_2$  および  $Ar_3$  がいずれもフルオレンを含み、前記両フルオレンが直接ベンゾジアジンに結合し、かつ前記ベンゾジアジンが、

## 【化 3】



のいずれか 1 つである化合物を除く請求項 1 記載の化合物。

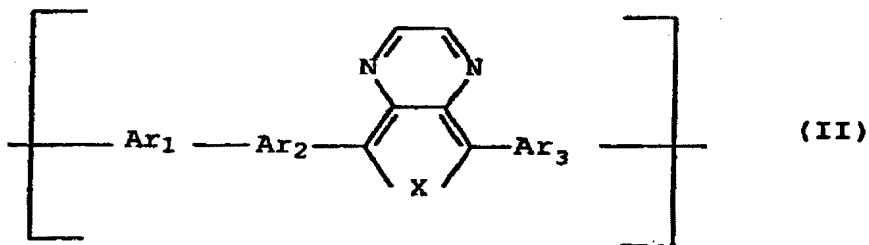
## 【請求項 3】

前記第 1 の繰返し単位が前記第 2 の繰返し単位と異なる請求項 1 または 2 記載の化合物。

## 【請求項 4】

置換されたまたは非置換の下記一般式 I I で示される式を有する基を含む請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項記載の化合物：

## 【化 4】

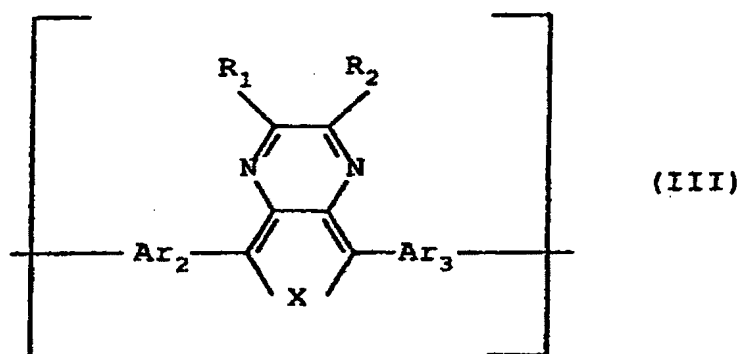


(ここで、X、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、および Ar<sub>3</sub> は、請求項 1 に規定されるとおりである)

## 【請求項 5】

前記第 2 の繰返し単位が、下記一般式 I I I の単位を含む請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項記載の化合物：

## 【化 5】



(ここで、 $R_1$  および  $R_2$  は同じかまたは異なり、それぞれ水素または置換されたまたは非置換のアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルアリール、アリールアルキル、アルコシアリールまたはアルコシヘテロアリール基を含む)。

## 【請求項 6】

$R_1$  および  $R_2$  が同じであり、かつそれぞれが置換されたまたは非置換のフェニル基である請求項 5 記載の化合物。

## 【請求項 7】

X が  $HC=CH$  である請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項記載の化合物。

## 【請求項 8】

$Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、および  $Ar_3$  がそれぞれ独立して置換されたまたは非置換の、縮合されたまたは非縮合のベンゼン、チオフェン、フラン、フルオレン、トリアリールアミン、ビストリアリールアミンまたはピリジン基を含む請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項記載の化合物。

## 【請求項 9】

$Ar_2$  および  $Ar_3$  が同じである請求項 1 ないし 8 記載の化合物。

## 【請求項 10】

$Ar_2$  および  $Ar_3$  がそれぞれ非置換チオフェン基である請求項 9 記載の化合物。

## 【請求項 11】

$Ar_1$  が置換されたまたは非置換のトリアリールアミン基である請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項記載の化合物。

## 【請求項 12】

E および  $E_1$  が同じかまたは異なり、かつそれらが反応性ハライド官能基および反応性ホウ素誘導体基よりなる群の中から選択される請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項記載の化合物。

## 【請求項 13】

前記反応性ハライド官能基が、F、Cl、Br、および I よりなる群の中から選択され、かつ前記ボラン誘導体基が、ボロン酸基、ボロン酸エステル基、およびボラン基の中から選択される請求項 12 記載の化合物。

## 【請求項 14】

第 1 の繰返し単位 [ $Ar_1$ ] および第 2 の繰返し単位を含む可溶性の発光ポリマー (ここで、 $Ar_1$  は請求項 1、8 または 11 のいずれか 1 項において規定されるものでよく、前記第 2 の繰返し単位は請求項 1、2 または 5 ないし 10 のいずれか 1 項において規定されるものでよい)。

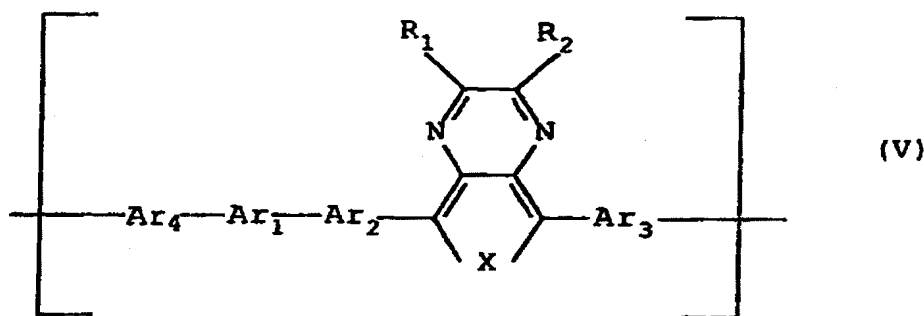
## 【請求項 15】

芳香族基または複素芳香族基であり、かつ  $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、および  $Ar_3$  と異なる第 3 の繰返し単位 [ $Ar_4$ ] を含む請求項 14 記載のポリマー。

## 【請求項 16】

下記一般式 V において示される式を有する基を含む請求項 15 記載のポリマー：

## 【化 6】

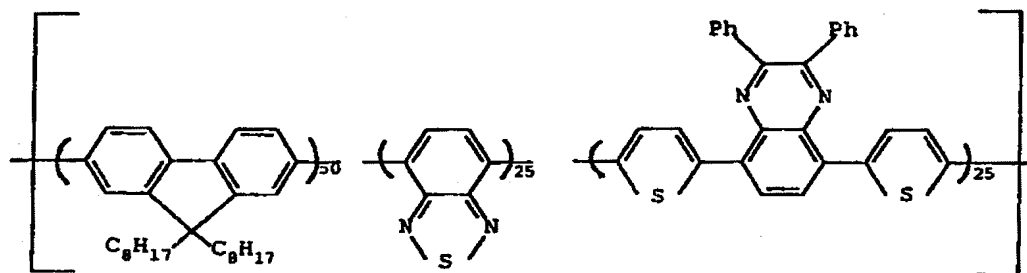


(ここで、X、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>、R<sub>1</sub>、およびR<sub>2</sub>は、請求項 1 ないし 15 のいずれかに 1 項において規定されるとおりである)。

## 【請求項 17】

下記組成

## 【化 7】



を有する請求項 15 または 16 記載のポリマー。

## 【請求項 18】

次の反応混合物中における重合を含む請求項 14 ないし 17 のいずれか 1 項記載の発光ポリマーの調製方法：

(a) (i) 請求項 1、8 または 11 のいずれか 1 項に規定される第 1 の繰返し単位 [Ar<sub>1</sub>]；および／または

(ii) 請求項 1、2 または 5 ないし 10 のいずれか 1 項に規定される一般式 I を有する第 2 の繰返し単位、

およびボロン酸基、ボロン酸エステル基、およびボラン基の中から選択される少なくとも 2 つの反応性ホウ素誘導体基

を含む第 1 の芳香族モノマーと；

(b) 他のまたはさらなる第 1 または第 2 の繰返し単位および少なくとも 2 つの反応性ハライド官能基を含む第 2 の芳香族モノマー

との反応混合物

(ここで前記反応混合物は、触媒量の触媒と、反応性ホウ素誘導体基を  $-B(OH)_3^-$  アニオンに転化させるのに十分な量の有機塩基を含有する)。

## 【請求項 19】

次の反応混合物中における重合を含む請求項 4 ないし 17 のいずれか 1 項記載の発光ポリマーの調製方法：

(a) (i) 請求項 1、8 または 11 のいずれか 1 項に規定される第 1 の繰返し単位 [Ar<sub>1</sub>]；および／または

(i i) 請求項 1、2 または 5 ないし 10 のいずれか 1 項に規定される一般式 I を有する第 2 の繰返し単位、

および 1 つの反応性ハライド官能基と 1 つの反応性ホウ素誘導体基を含む第 1 の芳香族モノマーと；

(b) 他のまたはさらなる第 1 または第 2 の繰返し単位と、1 つの反応性ハライド官能基と、1 つの反応性ホウ素誘導体基とを含む第 2 の芳香族モノマーとの反応混合物

(ここで前記各ボラン誘導体基はボロン酸基、ボロン酸エステル基、およびボラン基から選択され、また前記反応混合物は、触媒量の触媒と、反応性ホウ素誘導体基を  $-B(OH)_3^-$  アニオンに転化させるのに十分な量の有機塩基を含有する)。

【請求項 20】

請求項 14 ないし 17 のいずれか 1 項記載のポリマーの、光学デバイスの構成成分としての使用方法。

【請求項 21】

前記光学デバイスがエレクトロルミネセンスデバイスを含む請求項 20 記載の使用方法。

【請求項 22】

基板と、前記基板上に設置された請求項 14 ないし 17 のいずれか 1 項において規定されるポリマーとを含む光学デバイスまたはその構成部材。

【請求項 23】

前記光学デバイスがエレクトロルミネセンスデバイスを含む、請求項 22 に記載の光学デバイスまたはその構成部材。

【請求項 24】

正電荷キャリアを注入するための第 1 の電荷注入層と；

負電荷キャリアを注入するための第 2 の電荷注入層と；

第 1 および第 2 の電荷注入層の間に設置され、正電荷キャリアおよび負電荷キャリアを受容し、結合させて光を生じさせるための発光材料を含む発光層とを含み；

前記発光層は、(i) 正電荷キャリアおよび／または負電荷キャリアを前記第 1 および／または第 2 の電荷注入層から前記発光材料へと輸送するか、または (i i) 正電荷キャリアと負電荷キャリアとを受容し、結合させて光を生じさせるための、請求項 14 ないし 17 のいずれか 1 項において規定されるポリマーを含む、請求項 23 記載のエレクトロルミネセンスデバイス。

【請求項 25】

ポリマーの調製のための重合反応における、請求項 1 ないし 13 のいずれか 1 項において規定される化合物の使用方法。

【請求項 26】

請求項 14 ないし 17 のいずれか 1 項において規定されるポリマーを含む混合物を含む組成物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

ポリマーは、共役しても良い。上述したように、本発明のポリマーの共役の広がり、ポリマーの半導体バンドギャップに影響する。従って、一般的にポリマーは少なくとも部分的に共役しているか、または実質的または完全に共役している。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更



## 【補正の内容】

## 【0043】

通常、本発明に従ったポリマーの重合度は、バンドギャップ収束を達成するのに十分であり、通常少なくとも3である。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Serial Application No. PCT/GB 01/00825
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C09K11/06 HD5B33/14 H01L51/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. PRIOR ART SEARCHED</b> Abstracts of documents searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09K		
Documentation searched other than abstracts of documents to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search phase of data base and, where practical, search terms used		
CHEM ABS Data, WPI Data, PAD, EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 09 185 A (BASF AG) 30 October 1997 (1997-10-30)  examples 1,2	1-9, 14, 16-19, 21-23, 25-43
X	WO 97 32914 A (BASF AG; MOEHMULD HELMUT (DE); SCHROF WOLFGANG (DE); BELOV VLADIMIR) 12 September 1997 (1997-09-12)  examples 4-6  -/-	1-9, 14, 16-19, 21-23, 25-43
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are filed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (to be specified) "O" document referring to an oral disclosure, etc., exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step unless the document is taken into account "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step unless the document is considered with one or more other cited documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
19 Apr 11 2001		16/05/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5010 Patentstrasse 2 NL - 2280 HD Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Telex 31 651 cpo nl Fax (+31-70) 340-3010		Authorized officer  Shade, M

Form PCT/ISA/210 second sheet (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.  
PCT/GB 01/00825

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	(Citation of document, with reference where appropriate, of the relevant passages)	Relevant to claim No.
X	YAMAMOTO, TAKAKAZU ET AL: ".pi.-Conjugated Donor - Acceptor Copolymers Constituted of .pi.-Excessive and .pi.-Deficient Arylene Units. Optical and Electrochemical Properties in Relation to CT Structure of the Polymer" J. AM. CHEM. SOC. (1996), 118(43), 10389-10399. XP002165566 * Chart 2 * page 10391, column 1	1-5, 9, 10, 12-14, 17-19, 25-43
X	NG P K ET AL: "QUINOXALINE-BASED CONJUGATED POLYMERS CONTAINING RUTHENIUM(II) BIPYRIDINE METAL COMPLEX" MACROMOLECULAR. RAPID COMMUNICATIONS DE WILEY VCH, WEINHEIM, vol. 18, no. 12, 1 December 1997 (1997-12-01), pages 1009-1016, XP000738968 ISSN: 1022-1336 cited in the application * Scheme 1 *	1-9, 11-14, 16-18, 21-23, 25-43
P, X	WO 00 46321 A (DOW CHEMICAL CO) 10 August 2000 (2000-08-10)  * Copolymer 10 * claims 1,13,14; table 1	1-10, 12-16, 20-23, 25-34, 37-43
A	KITAMURA, CHITOSHI ET AL: "Design of Narrow - Bandgap Polymers. Synthesis and Properties of Monomers and Polymers Containing Aromatic - Donor and o-Quinoid-Acceptor Units" CHEM. MATER. (1996), 8(2), 570-8, XP002165567 cited in the application the whole document	1-43
A	US 5 777 070 A (INBASEKARAN MICHAEL ET AL) 7 July 1998 (1998-07-07) example 2	1-43
A	WO 99 54386 A (DOW CHEMICAL CO) 28 October 1999 (1999-10-28) the whole document	1-43

Form PCT/GB02/10 (continuation of second sheet) (July 1999)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Int. J. Appl. No.

PCT/66 01/00825

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19709185 A	30-10-1997	JP 10048678 A	20-02-1998
WO 9732914 A	12-09-1997	EP 0885251 A	23-12-1998
		JP 2000506914 T	06-06-2000
WO 0046321 A	10-08-2000	NONE	
US 5777070 A	07-07-1998	CN 1276806 T	13-12-2000
		EP 1025142 A	09-08-2000
		WO 9920675 A	29-04-1999
WO 9954385 A	28-10-1999	CN 1263542 T	16-08-2000
		EP 0988337 A	29-03-2000

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1999)

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

// C O 8 L 65:00

C O 8 L 65:00

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, S G, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 タウンズ、カール・ロバート

イギリス国、シーエム 24・8 エイチビー、エセックス、スタンステッド、マウントフィチェット  
、シルバー・ストリート 193、クラウン・コテージ

(72) 発明者 オデル、リチャード

イギリス国、エスジー 5・1 ユーエル、ハートフォードシャー、ヒッチン、ベアトン・グリーン  
53

(72) 発明者 ルクス、アンドレア

ドイツ連邦共和国、07743 イーナ、ウンターム・マルクト 10

F ターム (参考) 3K007 AB03 AB11 AB18 DB03

4F071 AA69 AF33 AF34 AG15 AH12 BC01

4J032 BA02 BA07 BA12 BB06 BC03 CG03 CG07 CG08

4J038 DC001 NA19 PB09